

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM : PARS CHEMICA, MINERALOGICA
ET PHYSICA

CURANT: P. FRÖHLICH, Á. KISS ET ZS. SZENTPÉTERY

ACTA CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

TOMUS VII.
FASC. 2.

S Z E G E D , 1 9 3 9

UNIVERSITATE LITTERARUM REGIA HUNGARICA FRANCISCO-JOSEPHINA
FUNDOQUE ROTHERMEREIANO ADIUVANTIBUS EDIDIT
SODALITAS AMICORUM UNIVERSITATIS



A SZEGEDI EGYETEM KÖZLEMÉNYEI

A TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY ÁSVÁNYTANI, KÉMIAI ÉS FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI
SZERKESZTI FRÖHLICH PÁL, KISS ÁRPÁD ÉS SZENTPÉTERY ZSIGMOND

A C T A CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

VII. KÖTET
2. FÜZET

S Z E G E D, 1 9 3 9

A M. KIR. FERENC JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM ÉS A ROTHERMERE-ALAP TÁMOGATÁSÁVAL KIADJA
A M. KIR. FERENC JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM
BARÁTAINAK EGYESÜLETE

Közlemény az Egyetemi Ásvány- és Földtani Intézetből. Szeged.
Mitteilung aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut der Kgl. Franz-
Josef Universität in Szeged.

Direktor: Prof. Dr. Siegmund von Szentpétery.

Savanyú telérközetek a Bükkhegységből.

(Rövid magyar kivonat.)

Irta: SZENTPÉTERY ZSIGMOND.

A borsod-hevesi Bükkhegység déli részén, Szarvaskő környékén, továbbá északi részén, az Újhuta-Diósgyőr-Lillafüred között elterülő hegyvidéken, az ottani eruptívus területeken sokféle savanyú telérközet fordul elő. Az előfordulási viszonyok mindkét vidéken egészen különbözök. Szarvaskő vidékén gabbróban és gabbródiabasban találhatók a pegmatitos, aplitos és granitoporphýros telérközetek, melyeknek többféle fajtája is van. Így pl. az itteni pegmatitok közül ismeretesek a plagiopegmatitokon kívül a gránit-, diorit- és gabbrópegmatitok. Újhuta-Lillafüred vidékén préselt effusivumokban: porphyrokban, porphyritekben és ezek tufáiban találhatók a telérek, ezek legnagyobb része igen savanyú: quarzit, földpát-quarzit, gránitpegmatit és -aplit a főbb fajták, de vannak itt leukoquarzdioritpegmatitok és -aplitok, valamint plagiaplitok stb. is.

Ami az Újhuta-Lillafüred vidéki savanyú telérközetek származását illeti, az eddigi vizsgálati eredmények alapján csak valószínűnek látszik, hogy ugyanazon magmának az életműködéséhez tartoznak, amely magmából felépült maga az eruptívus terület. Bizonyos azonban az, hogy a teléreket létrehozó folyamatok hozzájárultak azoknak a nagy mértékű és bonyolult elváltozásoknak az előidézéséhez, amelyeket az itteni eruptívumok szenvedtek. Szarvaskő vidékén a viszonyok némileg mások és egyszerűbbek is: itt egészen jól meg lehet állapítani azt, hogy a telérek létrejötte közvetlenül követte a gabbróidális közetek kiképződését, sőt sok helyütt még a főtömeg teljes megmerevedése előtt fejlődtek ki.

Sauere Ganggesteine aus dem Bükkgebirge (Ungarn).

Von: S. v. SZENTPÉTERY (Szeged).

Im S-Teile des Bükkgebirges auf dem Szarvaskőer gabbroidalen Gebiete kommen vierlei saure Ganggesteine vor, hauptsächlich als Schliergänge, untergeordnet in Form von eigentlichen Gängen. Von den hier vorkommenden Gesteinsarten habe ich bereits den Gabbropegmatit aus der Siroker Grube (1), Dioritpegmatit vom Fusse des Tóbercbcrgebcs (2), Quarzplagiopcgmatit (richtiger: Albitgranitpegmatit) aus dem Újhatártale (3), außerdem eine ganze Serie von Aplitarten aus dem Újhatártele, aus dem Majorbache usw. näher beschrieben. Diese Pegmatit- und Aplitgänge sind mit den Feldspatquarzit- und Quarzitgängen zusammen überall aus dem letzten Magmarest entstanden.

Eine andere wichtige Fundstelle der sauren Ganggesteine ist im Norden die Gebirgsgegend zwischen Újhuta-Diósgyőr-Lillafüred, an den Bergen Jávör, Kerek, Vesszós und Bagoly, wo in den sich hier hinziehenden Porphyrr-Porphyrizügen viele solche Gebilde zu finden sind. Überall scheinen sie etwas jünger zu sein als die hiesigen Eruptivgesteine, mit welchen sie aber sich den tektonischen Prozessen gegenüber als ein einheitlicher Körper betragen haben. Sie kommen sowohl zwischen den Tuffen, als auch in den Rissen, Klüften der-mäßigen Eruptivgesteine vor. Sie kommen in Gängen, Adern, in langgedehnten, verflachten linsenförmigen Einlagerungen in sehr verschiedener Dicke vor, die aber 1 m selten überschreitet. Am dicksten sind sie noch am Fuße des Kerekberges und an oberen Teilen des Vesszósberges, aber dort enthalten sie sehr viele Tuffeinschlüsse. Sie drangen zwischen deren dünnen Schichten ein, haben diese manchmal gänzlich umgewandelt, hauptsächlich silifiziert. Die Pegmatitgänge enthalten übrigens überall reichlich Einschlüsse aus den Nebengesteinen.

Das Erscheinen der Gänge usw. des nördlichen Gebirgstciles ist so, daß sie entweder mit der Schieferung der Nebengesteine konkordant sind, oder die Schieferungsrichtung nur unter kleineren Winkeln durchschneiden. Es gibt aber auch auf die

Schieferung senkrechte Gänge (Vesszösberg), unter denen der dickste nur 2 dm ist. Aber es gibt auch ganz dünne solche schiefe oder senkrechte Aplitgänge.

Das Material der Gänge der Újhuta-Lillafüreder Gebirge, besonders der dickeren Gänge ist vorherrschend Quarzit und Feldspatquarzit. Der Feldspat häuft sich meistens im äusseren Teile dieses Peraziditgesteins, nahe zur Grenze des Nebengesteines, oder an ganz unregelmäßigen Stellen an, wo er mit dem Quarz häufig verwebt. Der häufigste Fall ist, daß der Gangquarzit zuerst in den Feldspatquarzit und dieser in Pegmatit übergeht. Sehr spärlich sind die fast oder ganz aus Feldspat bestehenden grobkörnigen Pegmatit- und feinkörnigen Aplitgänge. Die Aplitgänge sind auch im allgemeinen ziemlich selten.

Neben dem sich vom Újhutaer Bagolyberge einerseits auf den Kerekberg, anderseits auf den Jávörberg, mehrmal unterbrochen, ziehenden Quarzporphyrstreifen finden wir an vielen Stellen diese sauren Spaltausfüllungen und Injektionen. Ein solches saures Ganggestein (Albitgranitpegmatit) des Bagolyberges habe ich früher auch schon beschrieben (4). Besonders um der Spitze 672 Δ des Berges sind die Pegmatit- und Feldspatquarzitgänge häufig, welche man auch auf mit Wald bedecktem Gebiete mehrere m weit folgen kann. Auf der N-Seite des Berges auf dem Abhange der Jávörwiese habe ich auch feinkörnige Pegmatitgänge gefunden, welche ihre Feinkörnigkeit wenigstens zum Teil der Kataklyse verdanken. Ebenfalls hier kommen auch aplitische Gänge vor. Auf der W-Seite des Bagolyberges findet sich in der Gesellschaft des Quarzporphyrs viel Pegmatit und Quarzit, was auch ZOLTÁN SCHRÉTER, der das Gebirge geologisch aufgenommen hat, bereits erwähnt (5).

In den unteren Teilen der erwähnten Jávör- und Kerekberge finden wir diese sauren Gänge zwischen weniger widerstehenden Gesteinen, hauptsächlich zwischen Porphyrituffen. Im NW-Teile des Jávörberges finden wir die stärksten Gänge dort, wo der Porphyryzug des Bagolyberges auch auf die unteren Teile der Jávörlápa gelangt, also vom 350 m an (vom sich im unteren Teile des Jávörgrabens erhebenden Altare gerechnet). Am besten ist diese Injektionszone



an der Jávorecke (428 m) aufgeschlossen, wo man das Gangsystem auch östlich von der Ecke in einer Länge von zka 80 m, längs des Kerekbaches vielerorts beobachten kann. Die Gänge treten sogar noch weiter oben an den mit Geröll bedeckten Gebirgsabhang zu Tage. Die Gänge sind hier meistens lagerartig, bezw. stellenweise linsenartig.

Am W-Abhange des Kerekberges, südlich von der Kereckecke beim 116—120 m ist eine aus lagerartigen Gängen von beträchtlicher Dicke bestehende Serie, zwischen Metaleukoporphyrittuffen* zu finden. Südlich von hier, zwischen 159—168 m finden wir zwischen den ziemlich steil aufgestellten (58° nach SW = 220°) Metaporphyrittuffen mehrere, inzwischen dicke (bis 1.5 m) Pegmatitgänge und zahlreiche feine Aplitadern und Gänge.

Am O-Fusse und Abhange des Vesszösberges und auch auf den oberen Teilen (z. B. um der Vesszösquelle) sind die Gänge sehr häufig. Sie bestehen hauptsächlich aus Feldspatquarzit, echte pegmatitische Teile sind etwas seltener. Von den zahlreichen kleineren Vorkommen abgesehen, erwähne ich nur folgendes: Die wichtigste Fundstelle der Gänge ist zwischen 313—347 m und zwischen 500—535 m (vom Parke des Lillahotels gerechnet) zu finden. Diese Fundstellen sind gute Beispiele für Vorkommensverhältnisse.

Zwischen 313—324 m sind 3 Gänge in einer durchschn. Stärke von 20 cm zu sehen, aber der mittlere von diesen wird mancherorts mehr als 50 cm dick. Beim 336 m fangt sich

* Auf den Namen Metaleukoporphyrit hat mich Herr Kollege Prof. E. TRÖGER liebenswürdig aufmerksam gemacht. Ich benenne also jetzt mit diesem Namen jene Porphyrite, welche sich irgendwie (z. B. infolge Stoffzufuhr, Stoffwegfuhr usw.) so umgeändert haben, daß ihr heutiger Stoffbestand nicht mehr der primäre ist, in welchen aber die primäre Struktur und das primäre Zurücktreten der Matiten noch gut erkennbar ist. Die etwas basischeren, ebenso umgeänderten (z. B. mehr Chlorit, oder viele chloritische, unbestimmbare Pseudomorphosen usw. enthaltenden) porphyrischen Gesteine mit erkennbarer primärer Struktur nenne ich einfach Metaporphyrite (nach z. B. Eskola, Sederholm). Ich bemerke, daß der Name Leukoporphyrit für eine gute, zusammenfassende Benennung statt Plagiophyr (Tautologie) auf die saueren Porphyrite des Bükkgebirges zu sein scheint, welche vorwiegend oder fast ausschließlich aus salischen Mineralien bestehen. Solche Porphyrite kommen in größer Menge und in wechselvoller Ausbildung hier vor.

eine zweite Gangserie an, welche aus 2 dickeren und vielen dünnen Gängen besteht. Die im Großen lagerartigen dickeren Gänge (das Fallen der Tuffe und der Gänge ist beim 313 m 41° nach NNW = 340° , beim 336 m 32° nach NW = 316°) werden nach Süden immer dünner, endlich am 347 m keilen sie sich ganz aus. Die dünnen Gänge kreuzen sich aber einander und die dickeren Gänge.

Die Porphyrituffserie des Vesszösbirges ist zwischen 429—466 m durch viele Klüfte und Verwerfungen stark zusammengerissen. Etwas südlich von dieser Quetschzone findet sich die zweite dicke Injektionszone, zwischen 500—535 m, in den schon steil aufgestellten (das Fallen ist beim 515 m 72° — 82° nach SSW = 205° , beim 535 m ist es 88° nach SW = 220°) Porphyrituffen: Der Teil von 500—507 m ist von Gängen ganz durchwoben, die dicksten Gänge sind um 1 m, an oberen Teilen des Berges sind noch stärker (bis 1.8 m), aber sie enthalten viele Tuffeinschlüsse. Vom 510 m, nach einer Erhebungslinie sind 3 dicke und mehrere dünne Pegmatitgänge zu sehen, welche auch die Verwerfung gut zeigen; beim 519 m ist wieder ein Gang von verändernder Dicke (bis 40 cm), dann dünnere Gänge. Zwischen 525—527 m schneiden 2 Gänge, zwischen 529—533 m fünf dickere (bis 35 cm) Gänge schiefe die Porphyrituffschichten durch, ein von diesen (531 m) steht in wagerechter Stellung (die Tuffschichten fallen hier unter 78° nach SSW = 205°). Bis 535 m findet man noch 4 ganz durcheinander laufende Gänge.

Bei dieser Gelegenheit meide ich die physiographische Beschreibung der Gangquarzite und der Feldspatquarzite, ich befasse mich jetzt etwas eingehender nur mit den untersuchten Pegmatiten und Apliten.

Pegmatite. Die näher untersuchten Pegmatite sind lichtgraue oder graulichweisse, mittel oder grobkörnige Gesteine, in welchen der von einander abgesonderte oder miteinander verwobene Quarz und Feldspat sich auch in Betreff der Farbe von einander unterscheidet. Der Quarz ist farblos oder blaß bläulich grau, der Feldspat ist graulichweiß oder gelblichweiß, meistens matt. Häufig sind die großen dunkelgrünen oder schwärzlichgrünen Chlorithäufen. Die Risse, Klüfte überzieht Hämatit, Limonit und Chlorit, hie und da reichlich. Der Lim-

nit umgarnt manchmal auch größere Gesteinsteile und färbt diese lichtbraun. In den dicken Gängen sind gewöhnlich viele abgebrochene Nebengesteinsstücke, manchmal sind auch kleinere Tuffschichtenreihen eingeschlossen.

Auf alle Pegmatite ist die unregelmäßige Verteilung des Quarzes und des Feldspates charakteristisch. Selten kommen sie in ungefähr gleicher Menge vor, meistens herrscht vorwiegend der Quarz, seltener der Feldspat, aber reichlich gibt es auch nur aus Quarz oder nur aus Feldspat bestehende Teile. Die pegmatitische Struktur ist in den meisten Fällen nur megaskopisch sichtbar, die großen Feldspat- und Quarzkörner sind meist an den Rändern zusammengewoben; die mikropegmatitische Verwebung ist aber eine wirkliche Seltenheit. Unter dem Mikroskop kann man die Struktur an vielen Stellen gerade als granitisch bezeichnen.

Einen jeden beobachteten Fall in Betracht nehmend, müssen wir sagen, daß der Feldspat, besonders ein Teil des Plagioklases eine ältere Ausscheidung ist als der Quarz, aber es kommen auch pegmatitische Verwebungen zwischen Quarz und Plagioklas vor. Auch der Orthoklas und Albit hat manchmal eine bessere Gestalt, als der Quarz.

Der näher bestimmte Feldspat ist *Orthoklas*, *Albit* und bis Ab_{62} sinkender *Plagioklas*. Die perthitische Entmischung ist häufig, im Perthit habe ich auch *Mikroclin* bestimmt, welcher aber auch hier sehr selten herrscht. Die Verteilung der Hauptarten ist eine solche, dass in einzelnen der Albit, in anderen der Oligoklas vorwiegend herrscht, in manchen aber erscheint neben dem Orthoklas der Oligoklas und Oligoklasandesin. In einigen Gesteinen der Jävorecke herrscht der Orthoklas. Die genaue Feststellung der Verteilung der Arten wird manchmal durch die feine perthitische (häufig kryptoperthitische) Entmischung erschwert, manchmal auch unmöglich gemacht. Die Zwillingbildung ist die gewöhnliche: Karlsbader, Albit, Periklin, in paar Fällen habe ich auch Manebacher bestimmt. Die Anzahl der Zwillingseindividen ist auch bei den Albit- und Periklinzwillingen immer gering.

Die Kataklasstruktur ist häufig. Manchmal sind die Kristalle auch ganz zermalmt. Bei der mikropegmatitischen Verwachsung ist es gut sichtbar, daß der Quarz verhältnis-

mäßig stärker kataklastisch ist. Es kommt vor, daß der mit dem Quarz sich berührende, oder in demselben eingeschlossene Feldspat nur undulös auslöschend ist, der Quarz hingegen ist schon zerbrochen; aber auch das habe ich in mehreren Fällen beobachtet, das der mit dem Feldspate in unmittelbarer Berührung befindliche Quarz weniger zertrümmert ist, als die etwas entfernter liegenden Quarzteile.

Bei dem Feldspate sind die Druckzwillinge häufig; die Verbiegung der ursprünglichen Zwillingsstreifen ist ebenfalls eine gewöhnliche Erscheinung, ja man kann sogar auch mehrfache Verkrümmungen beobachten. Die Verwerfungen einzelner Teile des verzwillingten Feldspates sind ebenfalls häufig. Die Druckzwillinge geben sammt den ursprünglichen Zwillingen und eventuellen Verwerfungen ein wahrlich kompliziertes Bild.

Im Falle der Zerstückelung des Feldspates kommt es vor, daß die aus einem einzigen großen Feldspate stammenden, nicht sehr kleinen, länglichen oder isometrischen Bruchstücke richtungslos körnige Haufen bilden, während die in den ursprünglichen großen Feldspat hineinragenden Quarzäste zu einem sehr feinkörnigen Mörtelhaufen zerrieben wurden. Manchmal sieht der ganze Haufen so aus, wie ein feinkörniger kataklastischer Granit. Im stark gepreßten Gestein bildet der Quarz das ganz feinkörnige Grundgewebe, in welches ein wenig oder um vieles größere Feldspatbruchstücke eingebettet sind. Manchmal ist eine genügend gute porphyroklastische Struktur entstanden.

In manchen Pegmatitgängen haben sich lang-lamellige Feldspate mit ähnlich ausgebildeten Quarzkristallen im großen ganzen in einer Richtung geordnet. Diese eigentümliche Erscheinungsform ist einigermaßen der faserigen Struktur ähnlich. Sie ist hauptsächlich in den dünneren Gängen zu finden, aber sie kommt auch an einzelnen Stellen der dickeren Gänge vor. Im allgemeinen ist sie aber selten.

Die Feldspate sind im allgemeinen chemisch nicht stark zersetzt, besonders der Orthoklas ist häufig frisch, andererseits ist aber auch der Fall sogar beim Orthoklas häufig, daß er trüb wird: ein graues, licht gelblichgraues feines wolkiges Material bedeckt die einzelnen Teile oder auch das ganze Kristall.

In diesem Produkt kann man hie und da auch Kaolin erkennen. Anderorts findet man lebhaft doppelbrechende winzige Serizit-schuppen und Fasern, selten einzelne größere Haufen derselben, in einzelnen Nestern oder längs einzelner Linien. Stärkere Serizitisierung habe ich nur in den Pegmatiten des S-Teiles des Vesszösberges gefunden.

Der *Quarz* ist beinahe immer stark zerdrückt, sogar in den am wenigsten kataklastischen Gesteinen ist er undulös auslöschend. Seine Gestalt ist ein mehr-weniger isometrisches Körnchen, eine längliche Lamelle oder ein Bruchstück. Infolge der starken Pressung fehlen die der Zwillingslamelligkeit ähnlichen Streifungen nicht, sowie auch die genügend regelmäßigen Absonderungs- (Spaltungs-) Linien findet man häufig. Bei der verhältnismäßig seltenen mikropegmatitischen Verwebung kommt es vor, daß, wenn der Quarz mit einem aus breiten Individuen bestehenden zwillingsstreifigen Plagioklas verwächst, seine optische Orientation im ganzen Feldspat, oder wenigstens felderweise gleich ist, aber die Lage der einzelnen Quarzäste in den sich neben einander befindlichen Zwillingsstreifen ist verschieden: es kommt vor, daß in einem Viellings-individuum die im grossen-ganzen parallel, aber schief ablaufenden Quarzstengel sich von rechts unten aufwärts nach links ziehen, im daneben befindlichen von links unten aufwärts nach rechts, im folgenden auf diese vertikal, dann wie die ersten usw. usw. laufen.

Sowohl der Quarz, als auch der Feldspat ist selten rein. Abgesehen von den Zersetzungsprodukten des Feldspates, enthalten sie oft sehr viele Einschlüsse. Der größte Teil der Einschlüsse stammt aus den Nebengesteinen, aber sie enthalten auch reichlich Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse, manchmal in Reihen geordnet, weiter winzige stark lichtbrechende, teils isotrope, teils anisotrope Körnchen usw.

Femisches *Silikatmineral* konnte in diesen sauren Gesteinen auch ursprünglich nur sehr wenig sein, aber auch dieses ist an den meisten Stellen umgewandelt. Sicher zu erkennen ist hie und da der braune *Biotit*, dessen stark verrunzelte Lamellen hauptsächlich zu Pennin geworden sind, neben Ausscheidung von Limönit, Titanit und Rutil. In einzelnen Pegmatiten (Vesszösquelle) habe ich auch längliche säulenförmige

Pseudomorphosen gefunden, deren ausfüllendes Material hauptsächlich Pennin ist, mit ziemlich viel Eisenerz an den Rändern. Das Erscheinen einzelner solcher seltener Pseudomorphosen erinnert an umgewandelte Hornblende. In manchem Pegmatite habe ich neben Serizithaufen oder vom Serizit umgeben auch kleine *Turmalinkörner* gefunden, welche zwar ziemlich schwach, aber den gewöhnlichen (grünlich, bläulich, bräunlich) Pleochroismus zeigen.

Der größte Teil des sehr wenigen Eisenerzes ist *Limonit* und *Hämatit*, welche hauptsächlich die Risse, Klüfte ausfütern; selten kommen auch kleine *Magnetitkörner* vor. Im S-Teil des Vesszősberges und im Abhange der Jávornáca findet sich auch wenig *Pyrit*, in winzigen limonitischen Körnern und Schnüren. Der *Apatit* gesellt sich meist zu den feldspatigen Teilen, er kommt aber auch im Quarz vor und seine stark zerbrochenen Körner sind manchmal auffallend groß (1.2 mm). Zu erwähnen ist noch je ein *Zirkon*, *Titanitkörnerchen* und *Rutilkriställchen*. An der Grenze des Porphyrituffes haben sich stellenweise große (bis 5 mm) *Epidot* (Pistazit)-Kristalle ausgebildet (Jávornáca, SO-Abhang des Vesszősberges usw.).

Wenn wir jetzt sämtliche untersuchten Pegmatite nach ihrer Zusammensetzung miteinander vergleichen, so können wir unter ihnen etwaige Unterschiede feststellen. Unter den an Quarz sehr reichen Gliedern sind solche, in denen unter den Feldspaten der Orthoklas vorherrscht; ein wenig oder stark untergeordnet ist der Plagioklas, dessen Art bis zum Oligoklasandesin sinkt. Die beste Vorkommensstelle dieser **Granitpegmatite** ist die NW-Seite des Kerekberges, die Jávornáca und von hier aufwärts der längs des Kerekbaches anzutreffende Gangschwarm, endlich die NO-Seite des Vesszősberges. Dann gibt es solche Pegmatite, unter deren Feldspaten der Albit überwiegend vorherrscht, neben welchem der Orthoklas und Mikroklin selten ist. Die beste Vorkommensstelle dieser **Albitgranitpegmatite** ist der Újhutaer Bagolyberg, ferner neben Szarvaskő der mittlere Teil des Újhátártales. Ebenfalls sehr reich an Quarz sind jene Pegmatite, in welchen der Oligoklas eine grosse Rolle spielt, neben welchem zum Albit führende Abarten auch reichlich vorhanden sind. Orthoklas habe ich nicht gefunden. Chlorit ist verhältnismäßig ziemlich

viel. Diese Pegmatite stehen in der Mitte zwischen dem Granitpegmatit und dem Quarzdioritpegmatit (**Leukoquarzdiorit-Pegmatit**). Ihre beste Vorkommenstelle ist der obere Teil des Vesszösberges, die Gegend der Quelle. Es gibt endlich an Quarz arme und auch quarzfreie Pegmatite, deren herrschender Feldspat der Oligoklas, seltener der Albit ist. Die beste Vorkommensstelle dieser **Quarzplagiopegmatite** und **Plagiopegmatite** ist der obere Teil des Szarvaskőer Újhatártales und der S-Teil des NW-Abhanges des Kerekberges. Aber in Schlieren und Schliergängen kann man sie auch im Forgalmisteinbruch des Szarvaskőer Tóberberges finden.

Aplite. In neuester Zeit habe ich von den Apliten nur jene untersucht, welche mit den erwähnten Pegmatiten zusammen vorkommen. Die Gänge und Adern derselben gehen meist aus den Pegmatiten selbst in den Porphyrituff aus, selten in den Quarzporphyr und enden gewöhnlich nach kurzem Weg. Solche kommen an den Rändern der dicken Pegmatitgängen und an solchen Stellen vor, wo der an Quarz reiche Pegmatit grössere Nebengestein-Bruchstücke in sich eingeschlossen hat.

Die beste Vorkommensstelle der Aplite ist die O-Lehne des Bagolyberges gegen die Jávorní, dann die NW-Seite des Kerekberges. Der grösste Teil derselben ist **Granitaplit**, aber es sind auch sich gegen den Quarzdioritaplit neigende Gesteine (**Leukoquarzdiorit-Aplite**) und **Plagiaplite**. Unverhältnismässig reichlicher kommen solche Aplite in der Umgebung von Szarvaskő in noch mannigfaltigerer Ausbildung und in noch viel frischerem Zustande vor, aber auf diese dehe ich meine jetzige Arbeit nicht aus. Die Dicke der Aplitgänge wechselt nicht zwischen grossen Grenzen ab, gewöhnlich sind sehr dünn, nur die dicksten sind von 10—15 cm Stärke, viele sind mm-ig, ja noch viel dünnere (manchmal nur unter dem Mikroskop sichtbare) Adern kommen vor. So sehr dünn sind hauptsächlich die Plagiaplit-Gänge.

Das Ausfüllungsmaterial der Aplitgänge ist ebenso, wie das der erwähnten Pegmatite. Ihr grösster Teil ist sehr reich an Quarz, unter den Feldspaten herrscht entweder der *Orthoklas* oder der *Albit*, manchmal kommen auch beide zusammen vor. Der basischeste *Plagioklas*, welchen ich in diesen Apliten bestimmt habe, war Ab_{70} . Der Erhaltungszustand des

Quarzes und Feldspates ist im großen-ganzen so, wie ich es bei den Pegmatiten erwähnte. Die von ihnen gebildete Textur kann man zwar panxenomorph nennen, aber der Quarz hat in vielen Fällen eine schlechtere Gestalt, als der Feldspat. Die pegmatitische Verwachsung ist nicht sehr selten, perthitische Entmischung habe ich nur in den dickeren Aplitgängen beobachtet. Bei den sehr dünnen Adern kommt auch eine lamellige, ja sogar eine im großen ganzen parallel-lamellige Ausbildung vor. Es gibt auch solche Aplitgänge, welche herrschend, manchmal ganz nur aus Feldspat bestehen. Das femische Silikatmineral vertritt auch hier ein sekundäres Produkt: der wenige *Chlorit* (Pennin und Ripidolith). Es kommen noch *Magnetit*, *Hämatit*, *Limonit*, *Zirkon* und *Titanit* vor. Nebengesteinseinschluß habe ich in den Apliten sehr wenig gefunden.

*

Was die Genese der Újhuta-Lillafüredes besprochenen Gänge betrifft, halte ich es nur wahrscheinlich, daß sie zur letzten Lebenstätigkeit desselben Magmas gehören, welches das hiesige eruptive Gebiet aufgebaut hat. Als solche, stehen sie in enger Beziehung mit einem Teil jener Spaltausfüllungen, welche im N-Teil dieses Eruptivgebietes, an den Bergen Fehérkö und Szentistván so reichlich zu finden sind (6 und 7). Es leidet aber keinen Zweifel, dass die diese Gänge hervorgerufenen Prozesse bei den mannigfachen Umbildungen, Zersetzungsweisen der genannten Porphyre, Porphyrite und ihrer Tuffe eine Rolle gespielt haben. In der Gegend von Szarvaskő sind die Verhältnisse etwas andere und einfachere: hier ist nämlich sicher bestimmbar, daß die Bildung der genannten Ganggesteine unmittelbar nach der Entwicklung, ja sogar teils vor der endgültigen Erstarrung der Muttergesteine: der Gabbrodiabase und Gabbros geschehen ist.

*

Von den betrachteten sauren Ganggesteinen stehen mir jetzt 6 chemische Analysen zur Verfügung, von denen 4 noch nicht mitgeteilt ist.

1. Granitpegmatit, östlich von der Jávorecke zka 20 m. Seine volummetrische Zusammensetzung ist: Quarz = 42%, Feldspat, (Orthoklas, Mikroperthit und Ab₈₆₋₇₃) = 51%, Pla-

giklas um 30 %), Sonst (Biotit, Chlorit, Turmalin, Erz usw.) 7 %. Spezifisches Gewicht: 2.631. Analysiert von Ing. Chem. EDMUND POLNER.

Urspr. Analyse:	nach NIGGLI:	nach BECKE, TRÖGER u. MARCHET:	
SiO ₂ . . 75.22	si 417	ξ 66	
TiO ₂ . . 0.49	ti 2.0	η 52	
Al ₂ O ₃ . 11.34	qz . . +199	ζ 45	
Fe ₂ O ₃ . 1.75	al 37	θ ₀₁₁ . . . 5.3	CIPW =
FeO . . 0.97	fm 18		1". 3". 2. 3(4).
MnO . . 0.04	c 15.5	s 8	
MgO . . 0.72	alk 29.5	az 0.80	
CaO . . 2.58	k 0.37	k 0.37	
Na ₂ O . . 3.44	mg 0.33	L ⁹ / ₀ 0.74	
K ₂ O . . 3.14	cm* . . . 0.71		
P ₂ O ₅ . . Spur	fc 0.43	ls 0.46	
+H ₂ O . . 0.66	ca 0.34	fs 0.06	
-H ₂ O . . 0.00	cn 0.45	qs +0.48	
	Schn . . . 5		
	100.35		

Auf Grund dieser Werte paßt er am besten in das yosemitische Magma, obzwar er sich sowohl gegen das engadinitische, als auch gegen das normalgranitische Magma neigt. Charakteristisch für dieses Gestein ist der große Kieselsäuregehalt, welcher sich besonders in den *si* und *qs* Werten äussert. In den von den Gesteinen der Sebeser und Zibins-Gebirge geschriebenen Monographie von ALADÁR VENDL kann man von den beschriebenen Pegmatiten die Analyse des Biotitpegmatits des Frumoasatales mit ihm vergleichen, obzwar auch dieser letztere wenigere Kieselsäure enthält und sich auch in anderen Werten (*c*, *alk*, *fm* usw.) etwas von ihm unterscheidet (8).

2. Epidothältiger Granitpegmatit, Jávorkápa, von der Jávorecke zka 80 m ostwärts. Volumprozentische Zusammensetzung: Quarz = 41 %, Feldspat (Orthoklas, Mikroperthit und Plagioklas um Ab₇₇) = 45 % (Plagioklas um 17 %), Epidot = 8 %, Sonstige (Chlorit, Apatit, Hämatit usw.) = 6 %. Spez. Gew.: 2.640. Analysiert von Ing. Chem. E. POLNER.

Urspr. Analyse:	nach NIGGLI:	nach BECKE, TRÖGER u. MARCHET:	
SiO ₂ . . 73.30	si 429	ξ 71	
TiO ₂ . . 0.71	ti 2.8	η 69	
Al ₂ O ₃ . 14.22	p 0.6	ζ 29	
Fe ₂ O ₃ . 0.70	qz . . +241	θ ₀₁₁ . . . 19.1	CIPW =
FeO . . 0.58	al 49		1. 3. 3. 2.
MnO . . 0.05	fm 9	s 5.	
MgO . . 0.24	c 20	az 0.81	
CaO . . 3.20	alk 22	k 0.78	

Urspr. Analyse:	nach NIGGLI:	nach BECKE, TRÖGER u. MARCHET:
Na ₂ O . . 0·83	k 0·78	L ^o / _o 0·98
K ₂ O . . 4·62	mg 0·24	
P ₂ O ₅ . . 0·30	cm* 0·90	ls 0·43
+H ₂ O . . 0·98	fc 0·24	fs 0·00
-H ₂ O . . 0·08	ca 0·47	qs +0·57
<u>99·82</u>	cn 0·81	
	Schn 7	

Der ziemlich grosse Tonerdeüberschuß (0.0198 mol. Pr., der OSANN'sche *T*-Wert ist 1.30) hängt wahrscheinlich mit der Epidotbildung zusammen. Wegen des großen Kalk- und Kaligehaltes der Analyse, ebenso wie auch wegen der geringen Menge des Eisenoxys usw. finden wir auf Grund der gerechneten Werte in den Systemen ihm kaum nahe verwandte Gesteine. Am ehesten sind noch im yosemitischen Magma Gesteine einer einigermaßen ähnlichen chemischen Struktur, aber er besitzt auch solche Werte, welche von den Werten einzelner Glieder des rapakiwitischen Magmas nicht entfernt stehen.

3. Pegmatit, unter der Vesszösquelle. Volum. Zusammensetzung: Quarz = 48 %, Plagioklas $Ab_{88-82} = 44$ %, Sonst, (Chlorit, Titanit, Turmalin, Erz usw.) = 8 %. Spez. Gew.: 2.621. Analysiert: Ing. Chem. E. POLNER.

Urspr. Analyse:	nach NIGGLI:	nach BECKE, TRÖGER u. MARCHET:
SiO ₂ . . 78·21	si 459	ξ 61
TiO ₂ . . 0·57	ti 2·5	η 58
Al ₂ O ₃ . 10·05	qz . . +253	ξ 49
Fe ₂ O ₃ . 1·36	al 35	θ ₀₁₁ 6·0
FeO . . 0·99	fm 15·5	
MnO . . 0·10	c 23	s 8
MgO . . 0·49	alk 26·5	az 0·82
CaO . . 3·66	k 0·08	k 0·08
Na ₂ O . . 4·26	mg 0·27	L ^o / _o 0·70
K ₂ O . . 0·63	cm 0·84	
P ₂ O ₅ . Spur	fc 0·32	ls 0·38
+H ₂ O . . 0·41	ca 0·46	fs 0·06
-H ₂ O . . 0·05	cn 0·83	qs +0·56
<u>100·78</u>	Schn 6	

* Die Erklärung der Buchstaben: *cm* = CaO: (Ca,Mg)O, *fc* = FeO: (Fe,Ca)O, *ca* = CaO: Ca + (Na,K)₂O, *cn* = CaO: CaO + Na₂O. Bei der Berechnung gehen wir von den Molekularproportionen aus, wie bei den NIGGLISchen Werten allgemein. Diese Zeichen habe ich schon im Jahre 1938 benützt (Acta chem. mineralog. et phys. Töm. VI. p. 22. Szeged 1938.).

Auf Grund seiner sämtlichen Werte gehört er ins leukoquarzdioritische Magma, nur sein *si* Wert ist sehr hoch. In diesem Magma übereinstimmt er ganz mit dem Yukonit, auch im CIPW-System gehört er in den Yukonos Subrang. Deshalb halte ich für dieses Gestein trotz seines großen Kieselsäuregehaltes die entsprechendste Benennung: *Leukoquarzdiorit-Pegmatit*.

4. *Albitgranitpegmatit*, Bagolyberg, neben 672 Δ . Vol. Zusammensetzung: Quarz = 46 %, Feldspat = $Ab_{100-83} = 50$ %, Sonst. (Biotit, Erz, Apatit usw.) = 4 %. Spez. Gew. 2.596. Analysiert von E. POLNER, dipl. Ing. Chem. Die Analyse wurde schon mitgeteilt: Acta chem. mineralog. et phys. Tom. II. p. 148. Szeged 1931.

5. *Albitgranitpegmatit*, Szarvaskő, Újhatártal. Vol. Zusammensetzung: Quarz = 42 %, Feldspat = $Ab_{100-88} = 55$ %, Sonst. (Turmalin, Erz, Chlorit usw.) = 3 %. Spez. Gewicht: 2.602. Analysiert von Dr. K. EMSZT. Die Analyse wurde bereits mitgeteilt: Földtani Közlöny. Bd. LXV. p. 307. Budapest 1935.

Urspr. Analysen .		Werte nach NIGGLI :		nach BECKE, TRÖ- GER u. MARCHET :		4. CIPW = 1.3.1.5.	5. CIPW = 1.3.1.5.
4.	5.	4.	5.	4.	5.		
SiO ₂ . .	81.20 80.83	si . .	597 600	ξ . .	.79 89		
TiO ₂ . .	0.00 0.13	ti . .	0.0 0.7	η . .	.50 49		
Al ₂ O ₃ . .	9.87 10.87	p . .	1.8 0.0	ζ . .	.45 44		
Fe ₂ O ₃ . .	0.37 0.61	qz . .	+349 +332	θ ₀₁₁ . .	3.5 4.0		
FeO . .	1.17 0.73	al . .	42 47.5	s . .	9 9		
MnO . .	0.00 Spur	fm . .	12.5 8.5	az . .	0.85 0.85		
MgO . .	0.34 0.05	c . .	8.5 2	k . .	0.02 0.01		
CaO . .	1.06 0.26	alk . .	37 42	L% . .	0.84 0.95		
Na ₂ O . .	5.13 5.75	k . .	0.02 0.01	ls . .	0.39 0.43		
K ₂ O . .	0.17 0.10	mg . .	0.29 0.06	fs . .	0.02 0.01		
P ₂ O ₅ . .	0.60 Spur	cm . .	0.69 0.79	qs . .	+0.59 +0.56		
+H ₂ O . .	0.50 0.79	fc . .	0.52 0.79				
-H ₂ O . .	0.00 0.23	ca . .	0.14 0.04				
		cn . .	0.15 0.04				
	100.41 100.35	Schn	5 2				

Beide Pegmatite passen ganz gut in das trondhjemitische Magma, obzwar einzelne Werte des Gesteins des Bagolyberges sich den Werten des peraziditischen Magmas, einzelne Werte des Újhatártaler Gesteins aber dem alkaligranitischen Magma nähern. Beide Magmen werden aber von diesen Pegmatiten durch das Alkaliverhältnis (*k*) scharf getrennt. Im CIPW-Systeme gehören beide Pegmatite in den Westphalos Subrang.

6. *Granitaplit*, Bagolyberg, am Rande der Jávorwiese. Vol. Zusammensetzung: Quarz = 55 %, Feldspat (Orthoklas und Ab₁₀₀₋₈₆) = 43% (Orthoklas um 10%?) Sonst. (Erz, Apatit, Zirkon usw.) = 2 %. Spez. Gewicht: 2.618. Analysiert von Ing. Chem. E. POLNER.

Urspr. Analyse:	nach NIGGLI:	nach BECKE, MARCHET u. TRÖGER	
SiO ₂ . . 81.75	si . . . 636	ξ 83	
TiO ₂ . . Spur	p . . . 0.3	η 54	
Al ₂ O ₃ . . 9.71	qz . . +382	ζ 48	
Fe ₂ O ₃ . . 0.75	al . . . 44.5	θ ₀₁₁ . . . 4.2	CIPW =
FeO . . 0.25	fm . . . 7.5		I. 3. 2(1). 4
MnO . Spur	c . . . 9.5	s 9	
MgO . 0.15	alk . . . 38.5	az 0.86	
CaO . 0.14	k . . . 0.24	k 0.24	
Na ₂ O . 3.86	mg . . . 0.22	L ₀ /o . . . 0.89	
K ₂ O . 1.88	cm . . . 0.84		
P ₂ O ₅ . 0.10	fc . . . 0.38	ls 0.28	
+H ₂ O . 0.46	ca . . . 0.19	fs 0.02	
-H ₂ O . 0.02	cn . . . 0.24	qs 0.60	
100.07	Schn . . 0		

Auf Grund der mitgeteilten Werte, abgesehen von dem sehr hohen si-Wert, gehört er in das aplitgranitische Magma, aber mehrere seiner Werte (*k*, *η*, *s*, usw.) stehen näher zu den Werten des trondhjemitischen Magmas.

Schon aus diesen Daten ist es offenbar, daß wenn Betreff des Materials der erwähnten sauren Gänge auch keine große Mannigfaltigkeit besteht, gewisse Unterschiede doch vorhanden sind, welche es ermöglichen, daß wir einzelne Arten unterscheiden können. Natürlich ist die Mannigfaltigkeit bedeutend größer, wenn wir die quarzarmen und quarzfreien Ganggesteine auch im Betracht nehmen, aber über die chemische Zusammensetzung derselben stehen mir aus der Umgebung von Újhuta-Lillafüred noch nicht genügende Daten zu Gebote.

Schrifttum.

1. Földtani Közlöny. Bd. LVIII. p. 220. Budapest 1929.
2. Ebenda. p. 218—219.
3. Földtani Közlöny. Bd. LXV. p. 306—307. Budapest 1935.
4. Acta chem. mineralog. et phys. Tom. II. p. 147—148. Szeged 1931.
5. Jahresbericht d. kgl. ung. geol. Anstalt f. 1915. p. 388. Budapest 1917.

6. Acta chem. mineralog. et phys. Tom. IV. p. 18—123. Szeged 1934.
7. Derselbe. Tom. V. p. 18—123. Szeged 1936.
8. Geologica Hungarica. Series Geologica. Tom. IV. p. 169—172. Budapest, 1932.

Ausserdem sind die Abhandlungen bzw. die bekannten Werke von P. NIGGLI, FR. BECKE, E. TRÖGER und A. MARCHET mir natürlich zur Verfügung gestanden, in welchem die genannten Auctoren ihre Systemen betrachten.

Erklärung der Tafeln.

I. Tafel.

1. Granitpegmatitgänge im Porphyrittuff, Abhang des Vesszösberges um 340 m. Die Gänge und die Tuffe fallen unter 36° nach NW = 306° . GröÙe ist ungefähr 1:230.

2. Granitpegmatitgänge im Metaporphyrittuff, neben einer starken Brechungslinie. Abhang des Vesszösberges um 515 m. Die Porphyrittuffe fallen hier $72-86^\circ$ nach SSW und SW = $200-220^\circ$. GröÙe ungefähr 1:280.

3. Detail eines an Einschlüssen reichen Granitpegmatitganges, NW-Seite des Kerekberges, von der Kerecke 161 m. In dem Gang sind auch kleine Schichtenserien des Metaporphyrittuffs eingeschlossen, auÙer den kleinen Tuffbruchstücken. Die die Einschlüsse manchmal senkrecht durchziehenden dünnen Gänge und Adern bestehen gröÙtenteils aus Aplit. Bild von der Oberfläche. GröÙe ist ungefähr 1:6.

3. Pegmatitische Verwebung von Quarz und Feldspat, Leukoquarzdiort-Pegmatit unter der Vesszösquelle. Bild von der Oberfläche. GröÙe ist 1:1.

4. Eigentümliche pegmatitische Verwebung in Granitpegmatit, Lehne des Kerekberges, von der Kerecke 164 m. Bild von der Oberfläche. GröÙe 1:1.

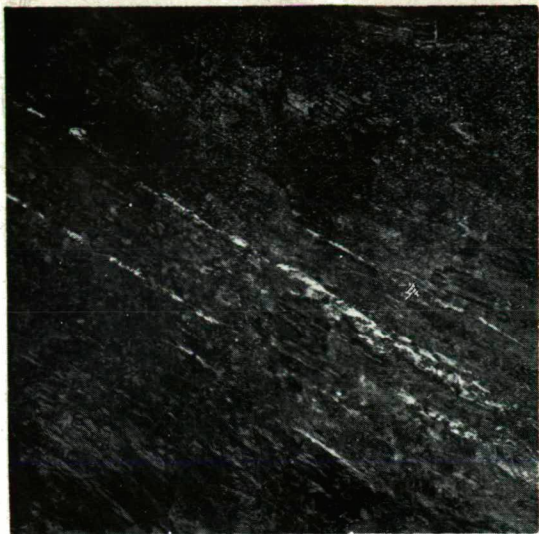
5. Albitgranitpegmatit, Gang im Quarzporphyr, Bagolyberg unter 7 2 Δ : Auf der Grenze des braunen (auf dem Bilde ganz dunkeln) Quarzporphyrs hat sich der nur spärlich pegmatitische Feldspat stark angesammelt, und in Form von vorrückenden Ästen in den Feldspatquarzit hineingreift; tiefer drinnen im Gang wiederholt sich diese Ansammlung, aber hier ist er schon regelmässiger pegmatitisch. Bild von der Oberfläche, GröÙe 1:1.

6. Aplitgang in Metaleukoporphyr, Vesszösquelle. Den Gang begleitet auf zwei Seiten eine stark verquarzte Zone, auf seiner linken Seite ist der braune (im Bilde ganz dunkle) Porphyrittuff zu sehen, in welchem ein noch dünnerer Aplitgang sichtbar ist. Oberflächenbild. GröÙe 1:2.

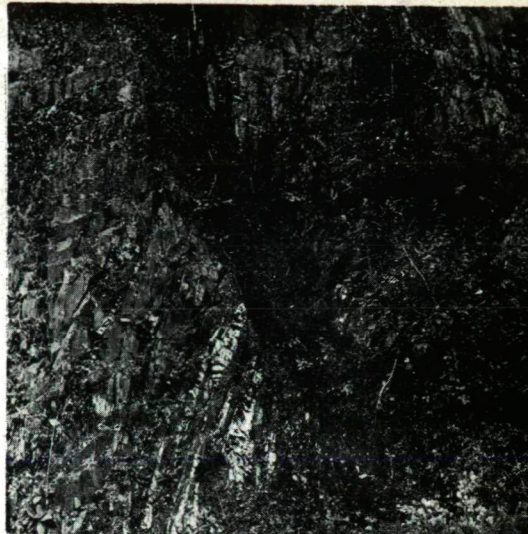
II. Tafel.

1. Granitpegmatit, Kerekberg, von der Ecke 164 m. Kleinkörniger Pegmatit. Unter + Nicols, 12-fache VergröÙerung.

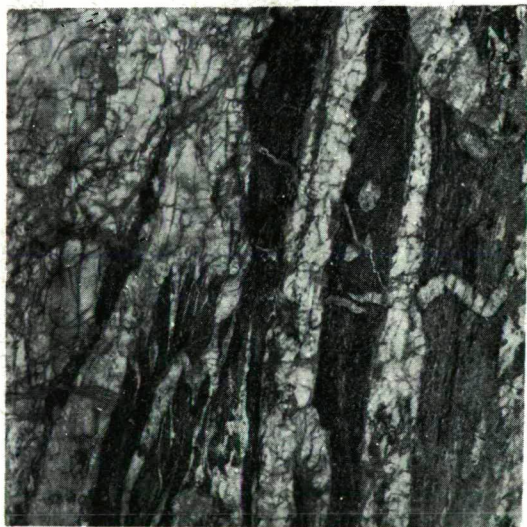
2. Pegmatit, Vesszösquelle. Verrunzelter Oligoklas und teils ganz zertrümmerter Quarz (rechts). Zwischen + Nicols, 20-fache Vergr.



1



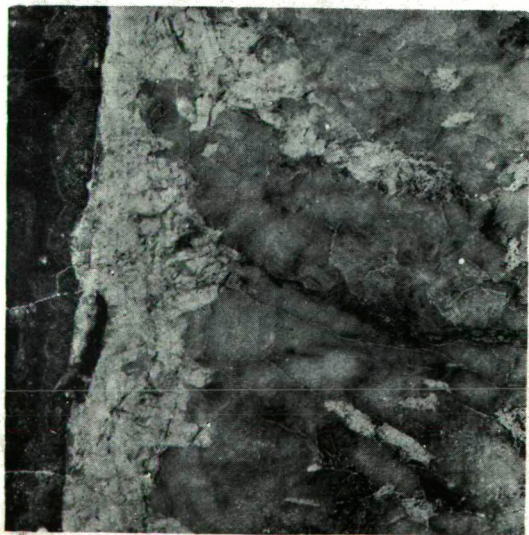
2



3



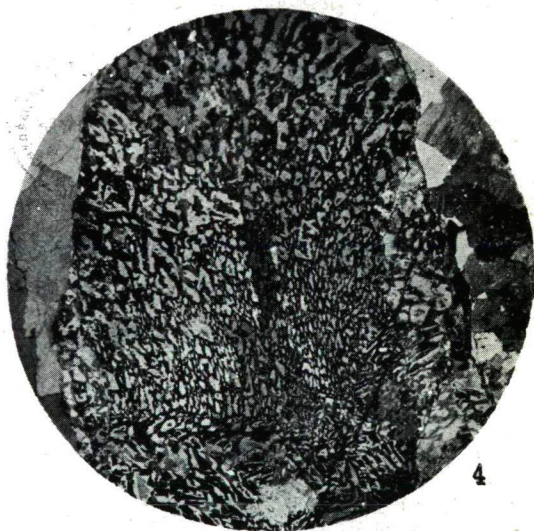
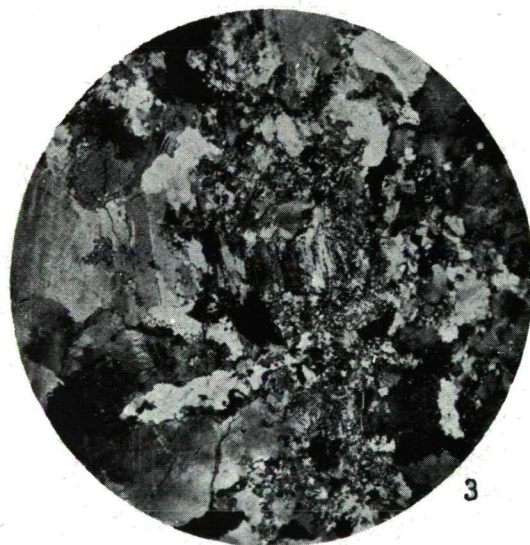
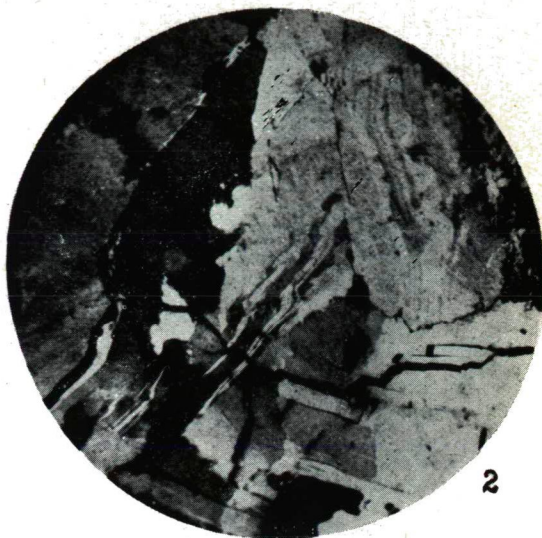
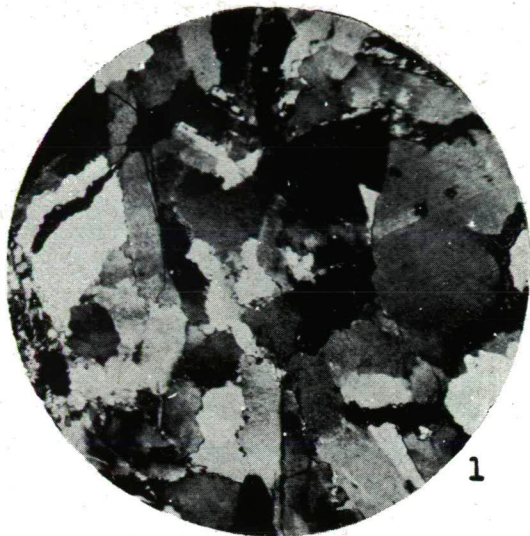
4

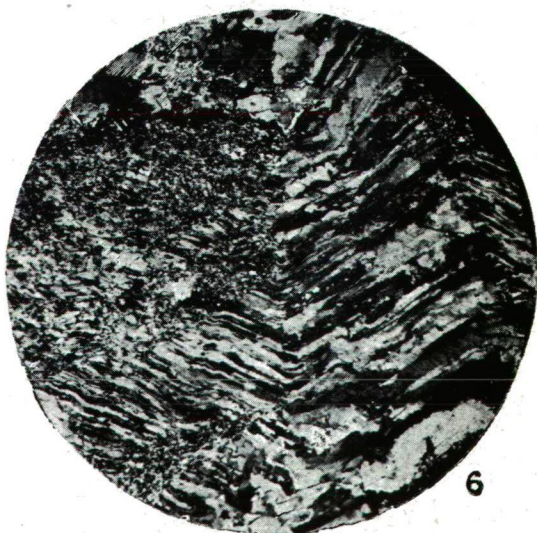
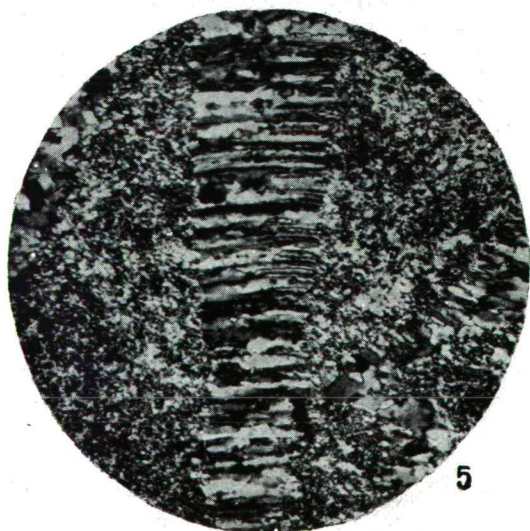
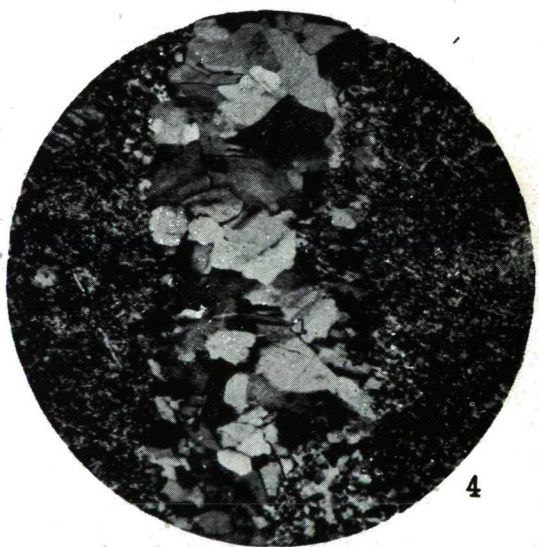
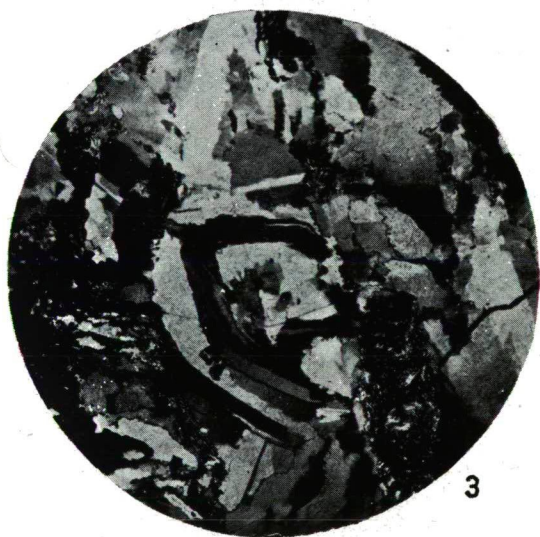
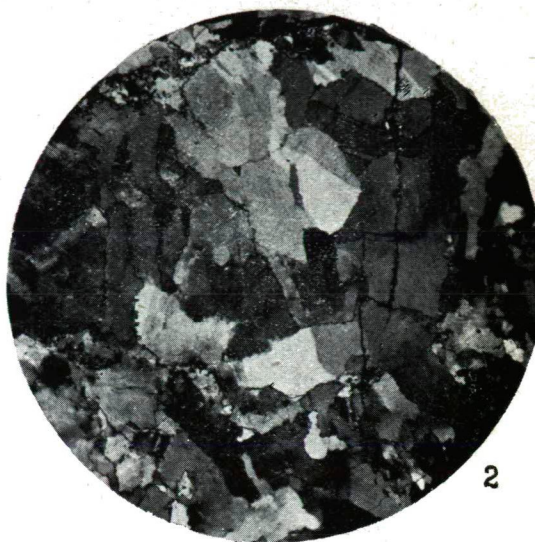
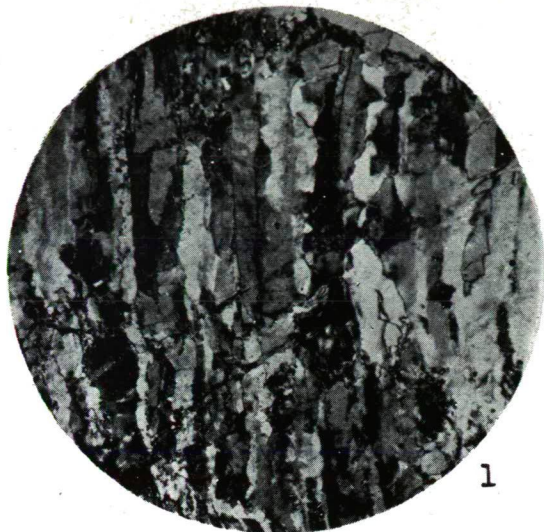


5



6





3. Granitpegmatit, Abhang des Kerekberges, von der Ecke südlich zka 168 m. Kataklastische Struktur. + Nic. 62-fache Vergr.

4. Albitgranitpegmatit, Újhatártal. Mikropegmatit. Die im großen ganzen lichter Teile sind Quarzstengel, der Grund ist Albit, welcher teilweise sehr fein perthitisch ist. Rechts sind separate Feldspate, links Quarzkörner sichtbar. + Nic. 12-fache Vergr.

5. Albitgranitpegmatit, Újhatártal. Mikropegmatit. Divergente, aber fleckenweise gleichzeitig auslöschende Quarzstengel in zwillingsstreifigem Albit. + Nic. 11-fache Vergr.

6. Derselbe, aber von der vorigen Stellung so verdreht. (87°), daß jetzt die Feldspate im großen ganzen lichter sind, als die Quarzstengel. + Nic. 12-fache Vergr.

III. Tafel.

1. Granitpegmatit, Jávoralápa, einige Schritte entfernt von der Jávorecke, ober dem Bach. Eine seltene Struktur: am Rande des Ganges ist parallel lamellig ausgebildeter Quarz und Feldspat. + Nic. 12-fache Vergr.

2. Granitaplit, Lehne des Kerekberges, südlich von der Kerecke. An Feldspat reicher Teil. Die Struktur ist infolge der Kataklaste etwas getrübt. + Nic. 46-fache Vergr.

3. Granitaplit, Abhang des Kerekberges, zka 160 m von der Ecke. Gekrümmte Feldspate umgeben in der Mitte ein Mikropegmatitkorn. Die separatstehenden Quarzkörner sind hie und da zermalmt. + Nic. 75-fache Vergr.

4. Dünner Granitaplitgang, an Feldspat reich, Lehne des Jávorberges von der Ecke zka 15 m nach Osten. Unregelmäßige Grenzlinie von Seiten des Quarzporphyrtuffes. + Nic. 20-fache Vergr.

5. Dünner Granitaplitgang in auch von Pegmatitgängen durchzogenen Quarzporphyrtuffe des Jávoralápa neben der Ecke. Er besteht aus parallel-lamellig ausgebildeten Quarz und Feldspat, neben ihm ist eine noch dünnere, normalkörnige Granitaplitader zu sehen. Dieser lamellige Gang selbst wird kürzlich auch körnig. + Nic. 20-fache Vergr.

6. Granitaplit, Jávorlehne, etwas östlich von der Ecke. Der sichtbare parallel-lamellige Teil des Ganges ist stark zusammengefältelt. Seine körnige Fortsetzung ist normal kataklastisch. + Nic. 46-fache Vergr.

Die Untersuchungen sind mit den Apparaten und Instrumenten der „Rockefeller Foundation“ durchgeführt.

Szeged, 1939. Junius.

Gravitationsuntersuchungen mit einer neuen Torsionswaage.

Von M. KEDVES in Szeged, Ungarn.

Mit 10 Abbildungen.

Eine Übersicht über die Untersuchungen betreffs der Schwerkraft und der Gravitation kann man in einem jeden grösseren Handbuch der Physik finden.¹

Die ersten Gravitations-Versuche führte ich mit dem Gravitations-Multiplikator von Baron L. von Eötvös aus. Bei diesem Apparat sind die grossen Bleikugeln unterhalb des Torsions-Pendels. Durch die mehrmalige Drehung der grossen Kugeln nach rechts und links kann der Ausschlag des Pendels gesteigert und die Gravitation bewiesen werden. Nach den Erfahrungen mit diesem Apparat begann ich einen Gravitations-Apparat zu verfertigen, mit Hilfe dessen Versuche über die Gravitation *statisch* ausgeführt werden können.

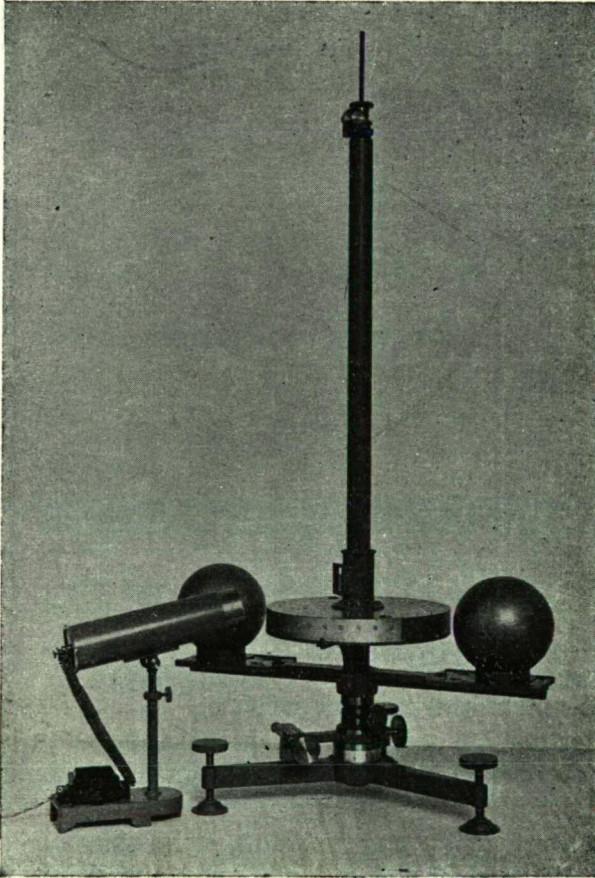
Durch Versuche und Verbesserungen, die mit Unterbrechungen mehr als zehn Jahre lang dauerten, erhielt die Torsionswaage ihre in Figur 1 sichtbare Gestalt und ihre in der Beschreibung besprochene Konstruktion. Mit diesem Apparat können in Bezug auf das Newton'sche Gesetz die folgenden Versuche ausgeführt werden (1):

1. a) Es kann die gegenseitige Anziehung der festen und flüssigen Körper bewiesen werden.
- b) Die Gravitation ist der Masse proportional.

¹ Wien—Harms: Handbuch der Experimentalphysik Bd. II. S. 124—147.

Schnippenkötter—Weyres: Physik S. 312—333.

- c) Die Gravitation steht in umgekehrter Proportion mit dem Quadrat der Entfernung zwischen den anziehenden Körpern.
- d) Es kann die Konstante der Gravitation bestimmt werden. (f)



Figur 1.

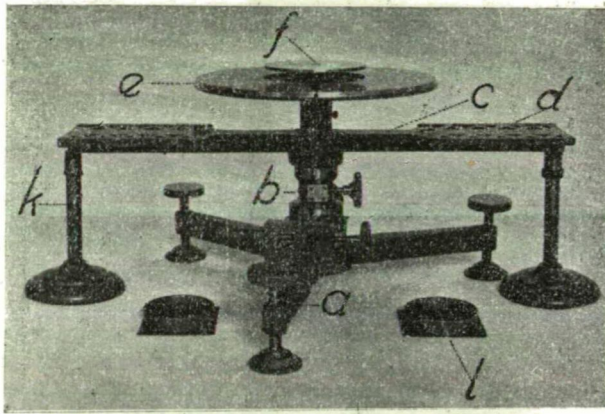
- 2. Man kann an dem Orte des Versuches die Änderung bzw. die relative Grösse der horizontalen Komponente der Schwerkraft bestimmen.

Die angeführten Versuche können alle mit der Torsions-Waage *statisch* ausgeführt werden.

I. Beschreibung des Apparates.

Die zusammengestellte Torsions-Waage zeigt Figur 1. Vor ihr steht die beleuchtende Lampe. Die Waage kann in zwei Teile geteilt werden, in einen unteren und oberen Teil. Den unteren Teil s. Figur 2., den oberen Figur 3.

Der ganze Apparat ist auf einen tragbaren und durch Schrauben regulierbaren Dreifuss (a) aufgebaut. Aus der Mitte des Fusses erhebt sich ein fester Zylinder (b), der im Kreis bewegbar und mit einer Schraube fixierbar ist. Der fixierte Zylinder kann fein eingestellt werden. Auf dem oberen Teile



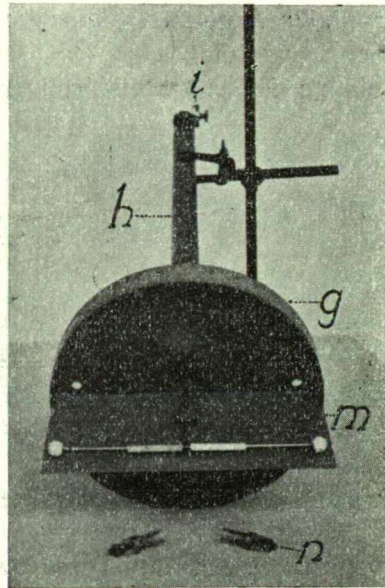
Figur 2.

des Fusses unter dem Zylinder ist eine Skala, auf welcher die Drehung der am Zylinder befestigten Teile abzulesen ist.

Der obere Teil des Zylinders hat einen kleineren Durchmesser, dieser Teil geht durch die Mitte des drehbaren Armes hindurch. Der *Dreharm* (c) stützt sich auf den mittleren breiteren Teil des Zylinders und kann auf dem unter ihm angebrachten Kugellager ohne Erschütterung im Kreise gedreht werden. An beiden Enden des Armes sind mit Rändern versehene *Tischchen* (d). Darauf werden die Körper des Experimentes gelegt. An der Mitte des Armes ist senkrecht ein Zeiger angebracht, dessen Ende sich vor der Skala der Trommel bewegt und die Verdrehung des Armes anzeigt. Dem Zeiger gegenüber ist am Arme eine Befestigungsschraube.

Auf den oberen Teil des Zylinders, über dem Arm ist ein starker *Metallteller* (e) befestigt (Figur 2.). Darauf wird der obere Teil des Apparates gestellt, der auf der hervorragenden Kante des Tellers ruht. Aus der Mitte des Tellers erhebt sich die *Metallscheibe* (f) des Arretierers; die Regulierschraube desselben ist am mittleren Teil des Zylinders zu sehen.

Figur 3. zeigt den oberen Teil des Apparates in der Lage, in welcher der Torsionsfaden und der *Waagenarm* hineingestellt werden. Der obere Teil besteht aus der kreisförmigen *Trommel* (g), aus dem den Faden haltenden doppelwandigen *Kupferrohr* (h) und aus dem *Torsionskopf* (i). In der Trommel ist der horizontale Arm der Waage. Auf dem oberen Teile der Trommel sind zwei verdeckbare kreisförmige Löcher. An den oberen Teil dieser Trommel sind 4 kurze Metallstangen befestigt, die zur Verhinderung der Schwingung des Waagenarmes und zur Befestigung, der auf der Figur sichtbaren Platte dienen. An dem äusseren Mantel der Trommel ist eine in Grade eingeteilte Skala. An den oberen Teil der Trommel ist das



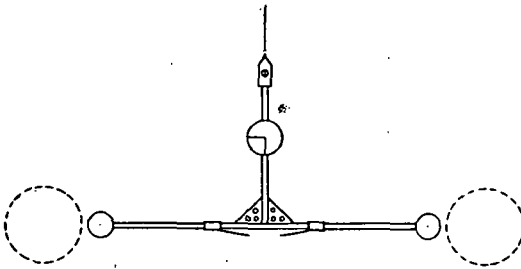
Figur 3.

den Torsionsfaden enthaltende Rohr befestigt; der untere kürzere Teil des letzteren ist breiter, als der obere, der doppelwandig ist. Auf dem unteren Teil ist ein parallelogrammförmiges Fenster, dessen oberer Teil ein Spiegel ist. In der Mitte des Fensters ist eine horizontale und eine vertikale Linie; diese dienen zur Einstellung der Höhe des Waagenarmes.

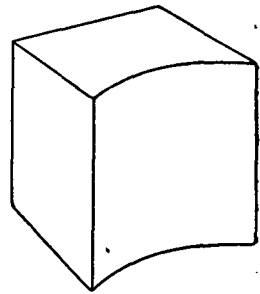
An das obere Ende des den Torsionsfaden haltenden Rohres ist der Torsionskopf befestigt. An das untere Ende der aus der Mitte desselben hervorragenden Schraubenspindel wird das obere Ende des Torsionsfadens befestigt. Die Schraubenspindel kann mit Hilfe der Schraubenmutter gehoben und

gesenkt werden, sie kann mit einer unendlichen Schraube auch im Kreise bewegt werden. An das Ende der unendlichen Schraube ist eine eingeteilte Scheibe angebracht; einem Einteilungsgrad entspricht eine Verdrehung von $3'$.

Figur 4 zeigt den Waagenarm von der Form eines umgekehrten T's, der aus dünnen Metallrohren gefertigt ist. An das Ende des horizontalen Armes sind zwei kleine Metallkugeln angebracht, die leicht zu entfernen und zu vertauschen sind. In der Nähe der Drehungsachse sind auf dem horizontalen Arm zwei kleine Federn befestigt, diese erzeugen bei dem Arretieren eine elastische Berührung. Auf die vertikale Stange ist ein kreisförmiger Spiegel befestigt, auf welchem



Figur 4.



Figur 5.

eine horizontale und eine vertikale Linie zur Einstellung der Höhe des Waagenarmes ist.

Die Seele der Torsionswaage ist der Torsionsfaden, der aus einer Platin-Iridium-Legierung gefertigt wird. Sein Iridiumgehalt ist 25 %, seine Länge 470—480 mm, seine Dicke 0.02 mm. An beiden Enden des Fadens sind durchlöchernte Platten angelötet; mit Hilfe dieser wird das eine Ende an den Torsionskopf, das andere an den Waagenarm befestigt, mittels entsprechender Schrauben. Der Torsionsfaden wird ausser Gebrauch in einen zu diesem Zweck gefertigten Kisten befestigt aufbewahrt.

Ergänzungs—Bestandteile und Hilfsmittel. Auf Figur 2 sind unter dem Dreharm zwei, durch Schrauben einstellbare *Stützen* (k) zu sehen. Durch diese werden die beiden Enden des Armes unterstützt, wenn die schweren Versuchskörper auf die Tischchen gestellt werden. Vor dem Fuss sind zwei

Kugelhalter (l), diese werden auf die Tischchen gestellt und auf diese die kugelförmigen Körper. Die Grundfläche der Kugelhalter sind viereckig, die zwischen die Kanten der Tischchen passen und dort verschoben werden können. Sie garantieren, dass die vertikale Projektion des Mittelpunktes der kugelförmigen Körper auf die Mittellinie des Armes fällt.

Auf Figur 3 sehen wir eine an die Trommel befestigte *Platte* (m), die zum Einlegen des Waagenarmes dient. Auf ihr ist der Waagenarm. Vor ihr sind zwei *Schraubenzungen* (n), womit der eingelegte Waagenarm an die Trommel befestigt werden kann.

Fig. 5 zeigt die Form, der auf einer Seite konkaven prismatischen Gefässe, die bei Versuchen mit flüssigen und körnigen Körpern benutzt werden. Die geraden Kanten ihrer Basis sind 13 cm, ihre Höhe ist 14 cm. Mit diesen Gefässen erhält man einen um 4·7 % grösseren maximalen Ausschlag als mit den Gefässen in Würfelform, und einen um 19 % grösseren als mit zylindrischen Gefässen. Der Unterschied ist nur von der Form der Gefässe abhängig.

Zur Waage gehören noch zwei Entfernungsmesser zur Einstellung des Spiegels am Waagenarm, zwei Metallzylinder zur Bestimmung des Torsionsmomentes des Torsionsfadens und zwei Kugeln von 120 mm Durchmesser.

In der Beleuchtungslampe der Fig. 1 benutzte ich kleine Glühbirnen (2—6 W) zwecks Verhinderung der Störungen durch Erwärmung.

Das Einlegen des Torsionsfadens und des Waagenarmes. Wir stellen den Apparat auf eine feste Grundlage, stellen ihn durch Libelle ein, beleuchten den Spiegel am oberen Teile des Fensters durch die Beleuchtungslampe. Das vom Spiegel reflektierte Strahlenbündel zeigt die sog. Null-Lage des Apparates an.

Dann nehmen wir den oberen Teil herab und nehmen nach Auflockern einer Schraube am Torsionskopf die Schraubenspindel heraus. Wir befestigen das eine Ende des Torsionsfadens in horizontaler Lage an die Schraubenspindel. An die Trommel befestigen wir die Platte (m), die zum Einlegen des Waagenarmes dient (Fig. 3.). Dann halten wir das Rohr in vertikaler Lage und lassen den Torsionsfaden vorsichtig

hinein; die Schraubenspindel wird auf ihre Stelle zurückgesetzt und fixiert. Die Schraubenspindel wird soweit herabgelassen, dass die an den Torsionsfaden angelötete Platte um 1—2 cm aus dem Rohre reiche.

Der obere Teil wird, wie Fig. 3 zeigt, auf ein Bunsen-Gestell gebracht und zwar so, dass das Rohr eine horizontale Lage einnehme. Wir stellen den Waagenarm auf die Platte (m) und befestigen die Platte am unteren Teil des Torsionsfadens mit einer Schraube an die vertikale Stange des Armes. Nach dem Befestigen des Waagenarmes ziehen wir durch Drehen der an der Schraubenspindel befindlichen Schraubenmutter den Waagenarm *vorsichtig* in die Trommel hinein. Dann ziehen wir den Waagenarm solange einwärts, bis die beiden Kugeln zur Hälfte in die Trommel hineinlangen. Jetzt wird der Waagenarm in die Trommel geschoben; die beiden Schraubenzangen (n) werden durch die Öffnungen auf der oberen Fläche der Trommel hindurchgezogen und durch sie der Waagenarm an die Trommel befestigt; der Faden hängt im Rohr lose, ohne Belastung. Wir entfernen die beim Einlegen benützte Platte und stellen den oberen Teil des Apparates auf den unteren.

Die Einstellung der Waage. Nachdem wir den oberen Teil zurückgestellt haben, entfernen wir vorsichtig die beiden Schraubenzangen, verdecken die beiden Öffnungen und beleuchten das Fenster. Dann ziehen wir mit Hilfe der Schraubenspindel des Torsionskopfes den Faden langsam aufwärts und beobachten das vom Spiegel am Waagenarm reflektierte Strahlenbündel. Nach dem Aufheben schwingt der Waagenarm gewöhnlich sehr stark nach rechts und links zwischen den vier Puffern. Man lässt ihn ein- bis zweimal schwingen, um zu überzeugen, ob die Waage gut eingestellt ist und ob der Waagenarm die Wand der Trommel nicht berührt. Durchs Fenster schauend heben wir den Waagenarm solange, *bis die horizontale Linie auf dem Fenster, deren Bild im Spiegel am Waagenarm und die horizontale Linie auf diesem Spiegel in eine horizontale Ebene fallen*. Diese Lage muss sich nach der Aufhebung des Arretierens einstellen. Die *Höhe* des Waagenarmes ist in dieser Lage eingestellt. Die kleinen Kugeln sind in gleicher Entfernung vom Teller und von der oberen Fläche der Trommel.

Nachdem wir die Arretierung vorsichtig gelöst haben, beobachten wir in welche Richtung der Arm sich wendet; jetzt drehen wir mit Hilfe der unendlichen Schraube des Torsionskopfes den Faden in entgegengesetzter Richtung. *Dann drehen wir den Faden so lange in den entsprechenden Richtung, bis in der Ruhelage des Waagenarmes die beiden Strahlenbündel in eine vertikale Ebene fallen.* Der neue eingelegte Faden verändert seine Gleichgewichtslage gewöhnlich noch tagelang, sein Elastizitäts-Zustand verändert sich. In diesem Falle stellen wir ihn wiederholt in seine vorherige Lage ein.

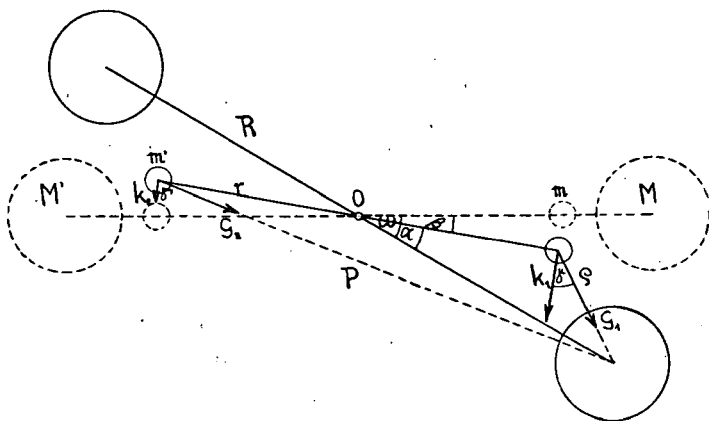
Bleibt der Faden schon ständig in der eingestellten Lage, so unterstützen wir die beiden Enden des Dreharmes, legen die zwei Kugelbehälter auf die Tischchen und auf diese die beiden Bleikugeln. Die Kugeln sollen in gleicher Entfernung von der Trommel sein. Dann entfernen wir die beiden Stützen, stellen den Zeiger auf den Nullpunkt und fixieren den Dreharm. Auf diese Weise ist die Torsionswaage in die Null-Lage eingestellt.

Die Null-Lage bedeutet, dass die Mittelpunkte der beiden kleinen und der beiden grossen Kugeln in eine horizontale Linie fallen, die durch die zwei 90° Teilungen des Mantels hindurchgeht; die Drehungsmomente der zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte also Null sind (Fig. 4.). Dann steht der Zeiger auf dem Nullpunkt und die beiden Strahlenbündel fallen in eine vertikale Ebene. Bei allen Versuchen gehen wir von dieser Lage aus.

II. Die Theorie der Torsionswaage.

Auf Fig. 6. sehen wir mit Strichellinien gezeichnet den horizontalen Schnitt der in der Null-Lage eingestellten Waage. Die Mittelpunkte der kleinen und grossen Kugeln liegen in einer Geraden. Der Schnittpunkt der vertikalen Geraden durch den Torsionsfaden ist O ; um diesen als gemeinsamen Mittelpunkt bewegen sich die kleinen und grossen Kugeln auf einer kreisförmigen Bahn. Wir bezeichnen die Massen der kleinen Kugeln mit m, m' und die der grossen mit M, M' ; $m = m'$ und $M = M'$; die Entfernung von O bis zum Mittelpunkt der kleinen Kugeln ist r , die der grossen Kugeln R . Diese sind innerhalb eines Versuches konstant.

Verdrehen wir die grossen Kugeln um einen beliebigen Winkel ω , so bewegt sich der Arm der Waage unter dem Einfluss der Anziehungskräfte aus seiner ursprünglichen Lage heraus und kommt nach einer gewissen Zeit in einer neuen Lage zur Ruhe. Auf Fig. 6. ist diese Lage mit einer kontinuierlichen Linie gezeichnet. In dieser Lage ist das Drehungsmoment der zwischen den vier Kugeln wirkenden Anziehungskräfte in Gleichgewicht mit dem Drehungsmoment der Torsionskraft des Fadens. Bezeichnen wir die Verdrehung des Waagenarmes aus der Null-Lage mit β , den durch r und R gebildeten Winkel mit α ; $\omega = \alpha + \beta$.



Figur 6.

Bezeichnen wir die Entfernung zwischen den Mittelpunkten von M und m mit ϱ die zwischen M und m' mit P . Es sei die Anziehungskraft zwischen M und m G_1 , zwischen M und m' G_2 . Die senkrechte Komponente von G_1 , auf r sei k_1 ; die von G_2 sei k_2 . Die Anziehungskräfte von M auf m und m' sind:

$$G_1 = f \frac{M m}{\varrho^2}$$

$$G_2 = f \frac{M m'}{P^2} \dots \dots \dots 1$$

Die beiden Drehungskomponente:

$$k_1 = G_1 \cos \gamma$$

$$k_2 = G_2 \cos \gamma'$$

Nach Fig. 6.:

$$\cos \gamma = \frac{R \sin \alpha}{\varrho}$$

$$\cos \gamma' = \frac{R \sin \alpha}{P}$$

Nach diesen:

$$k_1 = f \frac{M m R \sin \alpha}{\varrho^3}$$

$$k_2 = f \frac{M m R \sin \alpha}{P^3} \dots \dots \dots 2$$

Durch Dividieren der beiden Gleichungen:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{P^3}{\varrho^3} \dots \dots \dots 3$$

Auf Grund der Gleichung 3 können die beiden Komponenten mit einander gegenseitig ausgedrückt werden.

In der abgelenkten Lage des Waagenarmes ist das Drehmoment der Torsionskraft des Drahtes dem Drehmoment der Kräfte an den beiden Enden des Armes gleich. Es sei die Direktionskraft des Torsionsfadens τ .

$$\tau \arccos \beta = 2r (k_1 - k_2) \dots \dots \dots 4$$

Aus den Gleichungen 3 und 4;

$$k_1 = \frac{\tau \arccos \beta P^3}{2r(P^3 - \varrho^3)}$$

$$k_2 = \frac{\tau \arccos \beta \varrho^3}{2r(P^3 - \varrho^3)} \dots \dots \dots 5$$

In diesen zwei Gleichungen sind k_1 und k_2 durch die Elastizitätskraft des Torsionsfadens ausgedrückt, in der Gleichung 2, aber mit der Anziehungskraft. Aus den Gleichungen 2 und 5:

$$\frac{f M m R \sin \alpha}{\varrho^3} = \frac{\tau \arccos \beta P^3}{2r(P^3 - \varrho^3)}$$

Daraus erhalten wir zur Ausrechnung von f die folgende Gleichung:

$$f = \frac{\tau \arccos \beta P^3 \varrho^3}{2 R r M m \sin \alpha (P^3 - \varrho^3)} \dots \dots \dots 6$$

Wenn wir die Veränderlichen ϱ und P mit den Konstanten R und r , und mit dem Veränderlichen α ausdrücken, so ist:

$$\varrho^2 = R^2 + r^2 - 2 R r \cos \alpha$$

$$P^2 = R^2 + r^2 + 2 R r \cos \alpha$$

Für unsere Rechnungen müssen wir noch die Werte von G_1 und G_2 durch Versuchsangaben ausdrücken. Aus den obigen bekommen wir Gleichungen:

$$G_1 = \frac{\tau \arccos \beta \frac{P^3}{\rho}}{2 R r \sin \alpha (P^3 - \rho^3)}$$

$$G_2 = \frac{\tau \arccos \beta \frac{P}{\rho^3}}{2 R r \sin \alpha (P^3 - \rho^3)} \quad \dots \quad 7$$

Wegen der Leistungsfähigkeit und Brauchbarkeit der Torsionswaage müssen wir die Änderung der Grössen von k_1 und k_2 bzw. die der Resultante $k_1 - k_2 = k$, während der Verdrehung der Bleikugeln um 90° kennen. Durch Substituierung der früheren Werte von ρ und P in die Gleichung 2:

$$k_1 = \frac{f M m R \sin \alpha}{(R^2 + r^2 - 2 R r \cos \alpha)^{3/2}}$$

$$k_2 = \frac{f M m R \sin \alpha}{(R^2 + r^2 + 2 R r \cos \alpha)^{3/2}} \quad \dots \quad 8$$

Die Werte der konstanten Grössen in der Gleichung 8 sind:

$$M = 9328 \text{ gr} \quad R = 17.745 \text{ cm}$$

$$m = 10.325 \text{ gr} \quad r = 10.615 \text{ cm}$$

Bei der Bestimmung der Werte von R und r bekommt man, indem noch die gemessenen Zehntelmillimeter durch 2 dividiert werden, 3 Dezimalstellen. Wenn wir die zu verschiedenen α gehörigen Werte von k_1 und k_2 aus Gleichung 8 berechnen und ein Grafikon anfertigen, so bekommen wir Fig. 7. k_1 und k_2 sind mit gestrichelten Linien die Resultante k mit einer fortlaufenden Linie gezeichnet. Auf der Abszisse ist der α aufgetragen, auf der Ordinate sind die Werte von k_1 , k_2 und k letztere durch f als Einheit ausgedrückt. Auf der Figur ist es zu sehen, dass k_1 steil ansteigt, zwischen 0 und 90° ein Maximum hat. k_2 steigt langsam und allmählich bis 90° , bei 90° sind die Werte k_1 und k_2 gleich. Die Form der Resultante ist der Form von k_1 ähnlich, mit dem Unterschied, dass sein Wert bei 90° Null ist; bis 10° ist ein Unterschied zwischen k und k_1 kaum zu bemerken.

Bilden wir den Differentialquotienten von k_1 nach α in Gleichung 8 und führen eine Maximalrechnung aus, so erhalten wir für den maximalen Punkt von k_1 die folgende Gleichung:

$$\cos \alpha = -\frac{R^2 + r^2}{2Rr} \pm \sqrt{\left(\frac{R^2 + r^2}{2Rr}\right)^2 + 3} \quad 9$$

Der maximale Punkt von k_1 ist bei den aus der obigen Gleichung ausgerechneten Werte. Der maximale Punkt ist bloss von r und R abhängig und ist von der Grösse der anziehenden Massen unabhängig. Nach den vorher angegebenen Werten von R und r gerechnet, ist das Maximum von k_1 bei $20^\circ 27'$, was mit dem Maximum auf der Figur gut übereinstimmt. Das Maximum der Resultante k bei einem kleinen Winkel bzw. bei 20° und einigen Minuten, so dass wir das Maximum bei 20° annehmen können. Die Gleichung 9 leistet bei der Bestimmung der Dimensionen (R und r) der Torsionswaage gute Dienste. Die Kurve k kann die charakteristische Kurve des Apparates genannt werden.

Die Grösse der Resultante k ist bei 20° 908.09 f, danach ist das auf den horizontalen Arm der Waage wirkende Drehmoment (N):

$$N = 19278.6 \cdot 68 \cdot 10^{-8} \text{ cm dyn.}$$

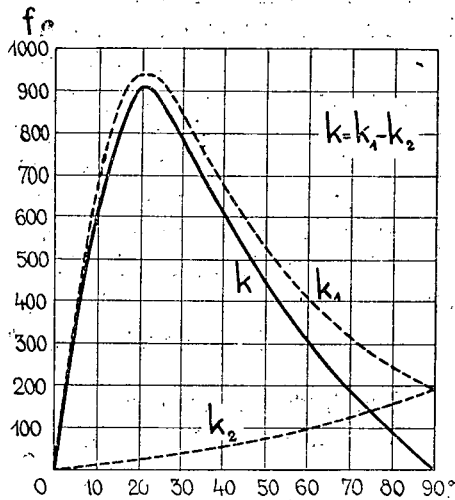
Die Direktionskraft (τ) des bei den Versuch angewendeten 480 cm langen und 0.02 mm dicken Fadens:

$$\tau = 0.04382 \text{ cm dyn.}$$

Aus dem Drehmoment und aus der Direktionskraft kann abgerechnet werden, in was für einem maximalen Ausschlag die Anziehung der beiden grossen Kugeln den Waagenarm zu halten kann. Nach der Gleichung 4:

$$\tau \arccos \beta = 19278.6 \cdot 68 \cdot 10^{-8}$$

Aus dieser Gleichung ist $\beta = 1^\circ 40' 8''$, d. h. der maximale Ausschlag des Waagenarmes hervorgerufen durch die beiden Bleikugeln ist $1^\circ 40' 8''$.



Figur 7.

Die beiden Bleikugeln müssen um $21^{\circ} 40'8''$, d. h. rund um 22° verdreht werden um einen maximalen Ausschlag zu bekommen.

Aus den obigen Angaben können wir auch die untere Messgrenze des Apparates ausrechnen. Auf der Skala ist mit einem 3—4 m langen Lichtzeiger der Ausschlag um $2'$ des Waagenarmes bzw. der um $4'$ des Lichtzeigers gut zu sehen und leicht zu messen. Die auf den Waagenarm in einer Entfernung r senkrecht wirkende 1816.18 f Kraft verursacht einen Ausschlag von $100.8'$; zu einem Ausschlag von $2'$ ist also 36.32 f Kraft nötig. Danach können wir die untere Messgrenze des Apparates in Rund $2.5 \cdot 10^{-6}$ dyn feststellen. Eine Anziehungskraft von dieser Ordnung bekommen wir, wenn wir auf die Trommel in die Nähe der kleinen Kugeln eine Masse von 10 gr legen oder wenn wir den Drehungsarm ohne Belastung aus der Null-Lage um ca 10° verdrehen. Die Bestimmung der Anziehung des Dreharmes ist bei genauen Messungen nötig.

III. Versuche und Messresultate.

Die Verdrehung des Torsionsfadens ist auch in jenem Falle am seltensten Null, wenn die Torsionswaage in die Null-Lage eingestellt und auf dem Dreharm noch kein Versuchskörper ist. Das Drehmoment der Torsionskraft des Fadens steht mit dem Drehmoment der horizontalen Komponente der Schwerkraft im Gleichgewicht. Wäre die Schwerkraft der Erde konstant, so hätte sie keine störende Wirkung. Aber die Schwerkraft verändert sich im Laufe der Zeit.² Die Schwerkraft der Erde wird von der Flut und Ebbe beeinflusst, dann von den Massenverschiebungen innerhalb der Erde, von den Massenveränderungen in der Nähe (z. B. das Anschwellen, Fallen eines Flusses in der Nähe) von der Masse des Körpers des Versuchsleiters, von der Anziehung des Mondes und der Sonne. Mond und Sonne üben sogar eine zweifache Wirkung aus, einerseits wirkt ihre Anziehungskraft unmittelbar auf die Waage, anderseits verändern die Erscheinungen der Flut und

² R. Tomaschek: Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft. Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, Bd. XII. S. 36—81

Ebbe die Verteilung der Erdmasse. Es fragt sich nur, ob die Waage für die Änderung der angeführten Faktoren empfindlich ist. Es kann sein, dass sie die Wirkung eines Faktors nicht empfindet, es kann aber vorkommen, dass mehrere Faktoren zu gleicher Zeit die örtliche Schwerkraft in derselben Richtung beeinflussen, dass wird aber schon von Apparat empfunden und übt einen Einfluss auf die Messresultate aus.

Ausser der zeitlichen Änderung der örtlichen Schwerkraft muss noch mit den folgenden störenden Faktoren gerechnet werden. Temperaturänderung, Winde, Erdbeben,³ Erschütterungen durch Verkehrsmittel, Erdmagnetismus, elektrostatische Störungen, Änderungen in der Elastizität des Fadens, endlich kleinere Herstellungs- und Einstellungs-Fehler an der Waage.

Ein Teil der störenden Umstände kann durch die richtige Auswahl des Versuchsraums in bedeutendem Masse vermindert werden. Entsprechend ist der Raum, wenn er von Verkehrsadern oder Bahnlinien fern ist und seine Fenster und Türe gut schliessen. Räume im Souterrain oder im Keller sind besser als höher liegende. Das Heizen muss während des Versuchs eingestellt werden. Zur Vermeidung der magnetischen Störungen wird der ganze Apparat aus nicht magnetisierbaren reinen Metallen erzeugt und die am Waagenarm hängenden Kugeln werden von den anklebenden Eisenteilchen gereinigt. Gegen elektrostatische Störungen wird der Waagenarm durch einen vollständig geschlossenen Metallüberzug geschützt, der nötigenfalls geerdet werden kann.

Ich führte an verschiedenen Orten, oberhalb und unterhalb der Erdoberfläche in verschiedenen Höhen Messungen aus. Mit der Zunahme der Höhe nahmen auch die Störungen zu. Trotzdem erhielt ich überall ziemlich gute Resultate, nur kann man auf einem entsprechenderen Orte mit geringerer

³ Der im I. Teile beschriebene Gravitationsapparat zeigte das Erdbeben in Kleinasien am 4. Januar 1935, um 17^h 20—28' durch einen maximalen Ausschlag von etwa 20 cm an. Zu Beginn des Erdbebens bewegte sich der Lichtzeiger in einer vertikalen Ebene. Auf Einfluss des Erdbebens schlug der Waagenarm aus seiner Gleichgewichtslage aus, und der Lichtzeiger beschrieb eine Wellenlinie. Später wurde der Weg des Lichtzeigers geradlinig und er zeigte die zeitweise eintreffenden kleineren Schwingungswellen durch je eine Wellenlinie an.

Vorsicht und kleiner Mühe gute Ergebnisse erzielen. In Folgenden führe ich jene Resultate an, die ich in dem sog. schwingungsfreien Raume des II. chemischen Instituts der F. J. Universität Szeged von September 1934. bis März 1935. erhielt. Der schwingungsfreie Raum ist im Souterrain. In dem Raume ist eine grosse viereckige Säule tief in den Boden versenkt, vom Boden durch einen Zwischenraum getrennt, so übernimmt sie die Schwingungen des Gebäudes und der Bodenoberfläche nicht. Dieser Raum war am geeignetesten dazu, die maximale Leistungsfähigkeit der ersten genau ausgeführten Waage endgültig festgestellter Konstruktion zu erproben.

Die Torsionswaage war auf der Mitte der Säule aufgestellt. Die Entfernung der der Waage gegenüber aufgestellten Skala war 370.2 cm. Das Bild des Glühfadens der Lampe war so eingestellt, dass ich auf der Skala einen gut unterscheidbaren Punkt bekam, der mit Hilfe einer Stecknadel gut bezeichnet werden konnte. Diese Art der Abmessung der Ausschläge wählte ich teilweise der Einfachheit halber, teilweise aber darum, damit ich mich vom Apparat je weiter aufhalten könne.

Der Versuch wird immer von der Null-Lage ausgehend ausgeführt. Der auf den Dreharm gestellte Versuchskörper wird um den Winkel ω verdreht, dann wird abgewartet, bis der Arm der Waage vollständig ruht. Bis zur vollständigen Ruhe des Waagenarmes vergehen drei Stunden.

Die Einstellungszeit von drei Stunden kann so verkürzt werden, dass wir den Arm in zwei Raten um den Winkel ω verdrehen. Zuerst um einen Winkel, der um etwas grösser ist als $\frac{1}{2} \omega$ verdrehen, dann warten wir solange bis der Waagenarm den ersten Wendepunkt erreicht und erst dann stellen wir den Arm auf den Winkel ω ein. So können wir die Einstellungszeit der Waage auf 1, ja sogar auf $\frac{1}{2}$ Stunde vermindern.

Bei der Abmessung des Ausschlages des Lichtzeigers sass ich vor der Mitte der Skala, zündete die Lampe an und beobachtete 5—10 Minuten lang die Ständigkeit des Ausschlages des Waagenarmes. Stand er während dieser Zeit ganz ruhig, so bezeichnete ich den betreffenden Punkt, war seine Schwingung 2—3 mm, so nahm ich den Mittelwert, war aber die

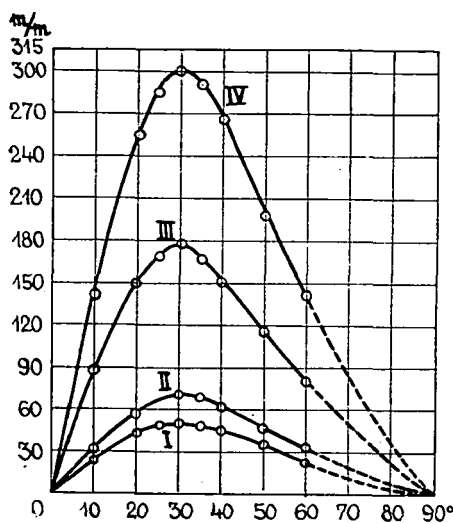
Schwingung grösser, so wartete ich bis er still stand. Die Messungen werden bei demselben *Winkel ω immer abwechselnd nach rechts und links ausgeführt*. Bei dieser beiderseitigen Messung kann es vorkommen, dass bei demselben Verdrehungswinkel die Ausschläge des Waagenarmes nicht gleich sind; der Grund davon kann ein Konstruktions- oder Einstellungs-Fehler sein, oder aber Veränderung der Elastizitäts-Zustandes des Fadens. Durch Suchen nach der Ursache kann diesem Mangel abgeholfen werden. Eine zweite vorkommende Störung besteht darin, dass ebenso der nach rechts, wie der nach links gemessene Ausschlag sich derselben Richtung verschiebt, so dass die Summe der beiderseitigen Messungen dem Resultat von einen zu anderer Zeit gemessenen aber eine solche Verschiebung nicht aufzeigen den Messungspaar gleich ist. Diese Störung lässt sich nur so erklären, dass die Schwerkraft der Erde an dem Orte des Versuches durch irgend eine Ursache verändert wurde.

Im Laufe der Zeit war ich bestrebt die Versuchsfehler, die sich teilweise aus den Störungseinflüssen, teilweise aus einem Konstruktions- oder Einstellungsfehler ergaben durch rechts- und linksseitige Messungen auszuschalten. *Jede Einwirkung, die in eine Richtung den Ausschlag des Waagenarmes vergrößert, vermindert wahrscheinlich in gleichem Masse den Ausschlag des Armes in der anderen Richtung: die Summe der beiderseitigen Messungen ist abgesehen von den Versuchsfehler konstant*. Die Richtigkeit dieses Gedankens wurde durch die Versuche bestätigt. Bei denselben Verdrehungswinkeln kann in der Summe jeder rechts- und linksseitigen Messung ein Fehler sein, der aus einer Störung zwischen den beiden Messungen entsteht. Wenn wir zwischen den zwei Messungen höchstens 3 Stunden annehmen, so muss mit den Fehlern jener Störungen gerechnet werden, die während 3 Stunden vorkommen können.

Auf der Skala ist der Messfehler bei den rechts und linksseitigen Messungen kleiner als $\frac{1}{2}$ mm. Einem $\frac{1}{2}$ mm entsprechend verdreht sich der Waagenarm um $3.3''$, zu einer solchen Verdrehung ist aber rund ein Kraft von f nötig. So begehen wir mit dieser Torsionswaage bei der Messung der Gravitation einen Fehler, der kleiner ist als die Kraft $6.68.10^{-8}$

dyn. Dieser Fehler bedeutet die Resultante k entlang eine verschiedene Genauigkeit, je nachdem, wieviel f die Kraft bei den einzelnen Messungen beträgt: Nach dem vorigen ist das Maximum bei Bleikugeln 1816-18 f.

a) **Das Verifizieren der Gravitation von verschiedenen Körpern.** Die Kurven auf Fig. 8. zeigen die Anziehungskräfte zwischen den am Waagenarm hängenden aus elektrolytischen Kupfer verfertigten Kugeln und dann auf den Dreharm gestellten verschiedenen Körpern, bei verschiedenen Verdrehungswinkeln.



Figur 8.

Die Form der beiden bei den Versuchen benützten Gefässe zeigt Figur 5. Ich füllte die beiden Gefässe mit verschiedenen Körpern, immer bis zu 13 cm Höhe, die beiden gefüllten Gefässe stellte ich auf die beiden Tischchen des Dreharmes immer auf denselben Platz, den auf den Tischchen die hervorragende Kante, Naben und die Erhebungen am Boden der Gefässe bestimmten. Dann mass ich bei verschiedenen Winkeln Rechts und links

den konstanten Ausschlag des Lichtzeigers ab. Der Versuch konnte nur bis 60° fortgesetzt werden, denn von hier an verdeckt das eine Gefäss das Fenster. Daher ist der punktierte Teil der aufgezeichneten Kurven über 60° nur die sehr wahrscheinliche Ergänzung ihrer vollständigen Form. Auf die Abszisse sind die Verdrehungswinkel des Armes abgemessen, auf die Ordinate, die auf der Skala abgemessenen Entfernungen.

Die bei den vier Versuchsserien angewandten Körper und ihre Massen:

- I. zwei Holzwürfel 2.1732 gr.
- II. Wasser 2.3091 gr (samt den Gefässen).
- III. Minium 2.8671 gr (samt den Gef.).

IV. Bleischrot 2.15,797 gr (samt den Gef.).

Die vier Kurven kommen der Form der Kurve k auf Fig. 7 sehr nahe. Ihr maximaler Punkt verschob sie aber dem grösseren R entsprechend gegen die grösseren Ausschlagswinkel. Diese Kurven sind die experimentelle Verifizierung der früheren Feststellung, nach welcher der maximale Punkt von der Masse der Versuchsobjekte unabhängig und nur von R und r abhängig ist. Der maximale Punkt ist in der Nähe von 32° . Diese Kurven orientieren uns darüber, was für Ausschläge wir bekommen, wenn wir die Gefässe ihrer Masse entsprechend bei verschiedenen Verdrehungswinkeln mit verschiedenen Körpern füllen. Wenn wir auf das Tischchen Objekte aus beliebigen Material (z. B. Bücher) stellen, so können wir ihre Anziehung leicht beweisen.

b) Die Gravitation ist in gerader Proportion mit der Masse. Das Beweisen dieser These geschieht so, dass wir in die Nähe der auf der Waagenstange hangenden konstanten Massen auf *gleiche* Entfernungen *verschiedene* Massen stellen und die zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte messen. So fällt die Abhängigkeit der Anziehungskraft von der Entfernung aus und die verschiedenen Ausschläge entstehen, nur aus den veränderten verschiedenen Massen. Das kann auch so aufgefasst werden, dass wir die Massen der kleinen Kugeln als Einheiten betrachten und untersuchen, mit welcher Kraft die verschiedenen Massen der verschiedenen Stoffe in konstanter Entfernung auf die Einheit der Masse einwirken. Bei dem Versuch ist das Mass der Anziehungskraft, die gemessene Entfernung auf der Skala bzw. der Ausschlag des Waagenarmes. (β).

Dieser Gedankengang kann mit dem Apparat folgendermassen verwirklicht werden. Wir füllen die beiden Gefässe bis zur selben Höhe (13 cm) mit Stoffen von verschiedenen spezifischen Gewicht. Die gefüllten Gefässe stellen wir auf die Tischchen immer auf denselben Platz. Dann verdrehen wir den Dreharm um einen solchen Winkel ω , dass bei konstanten Ausschlag die Entfernung (ϱ) zwischen den Schwerpunkten der kleinen Kugeln auf dem Waagenarm und den Stoffen in den Gefässen immer *konstant* sei. Wenn die spezifischen Gewichte der zum Versuch gebrauchten Stoffe nicht sehr ver-

schieden sind, so bekommen wir auch dann gute Resultate, wenn wir bei einem jeden Versuchsmaterial den Arm um denselben Winkel ω verdrehen.

Wenn die spezifischen Gewichte der Versuchsmaterialien von einander sehr verschieden sind, wie bei den unten folgenden Versuchen, so verfahren wir folgendermassen. Wir führen den Versuch zuerst mit dem Stoffe von kleinstem spezifischen Gewicht aus und bestimmen die Winkel α_1 , und β_1 , (Figur 6.). Aus der Masse des ersten und zweiten Stoffes rechnen wir den wahrscheinlichen Winkel β_2 , aus und dann ist $\omega_2 := \alpha_1 + \beta_2$; dann verdrehen wir den Arm um den Winkel ω_2 . Bei einem jeden Versuch verfahren wir ebenso und dann sind ω und β veränderlich und α , und dementsprechend auch ρ konstant. Auf der Trommel des Apparates ist eine ganzgradige auf dem Zeiger aber eine 20'-e Einteilung und so können durch Schätzung auch Differenzen von 10' eingestellt werden. Diese Versuche führen wir auf dem steilen Teile der Resultante k aus in der Nähe von 20° , wo wir genügend grosse Ausschläge bekommen.

In Hinsicht darauf, dass die auf der Skala abgemessenen Ausschläge von der gegenseitigen Anziehung der vier Körper verursacht werden, wo von den vier Drehungskomponenten zwei von entgegengesetzter Richtung sind (Figur 6.), muss es untersucht werden, ob die erhaltenden Messresultate ohne Umrechnung so verglichen werden können, als ob nur von einer Anziehungskraft zwischen zwei Körpern die Rede wäre. Sind die beiden Versuchsstoffe a und b , die Anziehungskräfte zwischen ihnen und der an der Waage näher hängenden kleinen Kugel G_{a1} und G_{b1} , dann ist nach Figur 6

$$\frac{G_{a1}}{G_{b1}} = \frac{k_{a1}}{k_{b1}}$$

Der Waagenarm wird aber durch die resultierende Kraft $k_1 - k_2$ verdreht. Auf Grund der Gleichung 4:

$$\frac{k_{a1} - k_{a2}}{k_{b1} - k_{b2}} = \frac{\beta_a}{\beta_b}$$

Den Quotienten der beiden Ausschläge des Waagenarmes können wir nur so mit Quotienten der Komponenten k_1 als gleich annehmen, wenn wir die Komponenten k_2 vernachlässi-

gen, was auf dem steilen Teil der Kurve k erlaubt ist, denn k_1 und k fallen auf ihrem steilen Teile so zusammen, dass man sie kaum voneinander trennen kann; ausserden kommen die Komponenten k_2 im Zähler und im Nenner mit demselben Vorzeichen vor. Mit Hilfe der aus dem Newton-Gesetz abgeleiteten Gleichung

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{P^3}{\rho^3}$$

eliminieren wir die Komponenten k_2 aus der obigen Gleichung und schreiben

$$\frac{G_{a1}}{G_{b1}} = \frac{k_{a1}}{k_{b1}} = \frac{\beta_a}{\beta_b}$$

Danach ist der Quotient der Anziehungskräfte zwischen den Stoffen a und b und den näher auf dem Waagenarm hangenden kleinen Kugeln gleich dem Quotient der entsprechenden Ausschläge des Waagenarmes. *Der Ausschlag des Waagenarmes ist unmittelbar das Mass der Grösse der Anziehungskräfte bei den aufgeschriebenen Quotienten.* Versuche müssen die folgende Gleichung verifizieren:

$$\frac{M_a}{M_b} = \frac{\beta_a}{\beta_b}$$

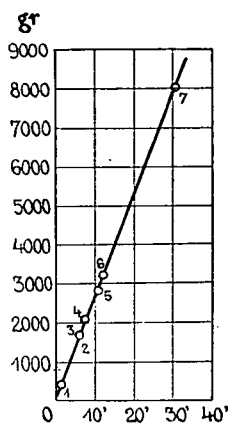
Bei den Versuchen mit Gefässen spielt die Anziehung von dreierlei Massen eine Rolle, der Dreharm, die Metallgefässe und das Versuchsmaterial. Diese Versuche führte ich in der Nähe von 20° aus. Die Gesamlanziehung des Waagenarmes und der Gefässe war 21.3 mm. Wenn wir dies von den Ausschlägen bei gefüllten Gefässe abziehen, bekommen wir den Ausschlag der Anziehung, der in die Gefässe gefüllten Stoffe. Von der mit Gefässen gemessenen Masse subtrahieren wir natürlich die Masse der leeren Gefässe.

Zu diesen Versuchen wählte ich das Versuchsmaterial, so dass der Unterschied des spezifischen Gewichtes zwischen ihnen gross sei. Die benutzten Stoffe und deren Masse ohne Gefässe:

1. Sägemehl 2.439.5 gr,
2. Weizen 2.1719.5 gr,
3. Öl 2.1719.5 gr,
4. Wasser 2.2124 gr,

5. Steinsalz (gemahlen) 2.2849·5 gr,
6. trockener Sand 2.3229·5 gr,
7. Minium 2.8079·5 gr.

Die Versuchsergebnisse zeigt Figur 9., auf die Abszissenachse sind die halben Ausschläge des Waagenarmes abgemessen, entsprechend der zwischen einer Kugel und dem Stoff in einem Gefässe wirkenden Anziehungskraft. Auf die Ordinatenachse sind die Massen der in einem Gefäss benützten Stoffe abgemessen. *Die experimentell bestimmten Punkte liegen der in gerader Proportion zur Masse stehenden Anziehungskraft entsprechend mit guter Annäherung auf einer Geraden.* Bei den



Figur 9.

auf diese Weise ausgeführten Versuchen wird aus dem Newton-Gesetz eine Gleichung einer Geraden. Das unabhängige Veränderliche ist M , das abhängige Veränderliche ist G ; die Konstanten sind: f, m, r^2 .

Die Ausschläge bei Weizen und Öl von gleicher Masse waren 12'12" und 12'10". Genaue Resultate könnten wir erwarten, wenn wir die Versuche mit dichten Kugeln aus verschiedenen Massen und mit Stoffen in leeren Kugelschalen ausführen.

Die Bestimmung des Torsionsmomentes. Bei den bisher ausgeführten Experimenten war die Kenntnis des Torsionsmomentes des Fadens nicht nötig, sie ist aber bei den folgenden nötig. Das Torsionsmoment pflegte ich gewöhnlich dann auszuführen, wenn der Faden einige Wochen lang eingelegt war, damit dessen Elastizitätszustand bis zu einem gewissen Grade konstant werde. Das Torsionsmoment führte ich mit der bei der Bestimmung des Torsionsmomentes der dickeren Drähte angewendeten bekannten Methode aus. Ich liess den Einfluss des Luftwiderstandes auf die Schwingungszeit des Waagenarmes ausser acht, auf Grund der Überlegung, dass die Schwingungszeit gross (4—8 Min.) die Amplitude der Schwingung verhältnismässig klein (max. 4—5 Grad) ist, und in der kreisförmigen Trommel während der Schwingung des Armes die Luft in einer Richtung sich ohne Hindernis bewegen kann.

Bei der Bestimmung des Torsionsmomentes wird der Waagenarm herausgenommen. Das Verfahren bei dem Herausnehmen wird in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt.

Wir entfernen die beiden kleinen Kugeln von der horizontalen Stange des Waagenarmes und überziehen ihm mit zwei durchbohrten Kupfer-Zylindern. Auf der horizontalen Stange sind an beiden Seiten der Drehachse in 3, 5 und 7 cm Entfernung Zeichen zur Einstellung der Zylinder. Durch die Zeichen kann man aber die Zylinder nicht genügend genau einstellen, daher stellen wir die Entfernung der beiden Zylinder mit einem Schubmass ein. Dann wird der Waagenarm auf die beschriebene Weise zurückgestellt, es muss aber darauf geachtet werden, dass während des Zurückstellens die Zylinder sich nicht verschieben. Nach dem Zurückstellen des oberen Teiles des Apparates stellen wir den Waagenarm auf die entsprechende Höhe und lassen ihn ruhen. Ich bestimmte immer nach einer Ruhe von ca. 24 Stunden je eine Schwingungszeit.

Ich bestimmte die Schwingungszeit mit einer guten Uhr und mit einer Stopperuhr. Mit der Uhr mass ich die verfllossene Zeit und mit der Stopperuhr den Durchgang des Lichtzeigers durch die Ruhelage. Ich mass die Schwingungszeiten (t) indem ich die Zylinder auf drei Entfernungen (d) stellte, die Werte der drei d und t :

$d_1 = 7.534$ cm	$t_1 = 8' 37.50''$
$d_2 = 5.534$ cm	$t_2 = 6' 32.24''$
$d_3 = 3.534$ cm	$t_3 = 4' 33.94''$

Die Genauigkeit der Schwingungszeiten ist 0.15%, 0.12% und 0.04%. Die Massen der zwei Zylinder sind gleich, die des einen ist 9.675 gr. Die Berechnung des Torsionsmomentes führte ich mit der folgenden bekannten Gleichung aus:

$$\tau = \frac{2 m \pi^2 (d_1^2 - d_2^2)}{t_1^2 - t_2^2}$$

Die Werte des τ aus den drei Messungen:

$$\tau_{1,2} = 0.04379 \text{ cm dyn.}$$

$$\tau_{1,3} = 0.04382 \text{ cm dyn.}$$

$$\tau_{2,3} = 0.04386 \text{ cm dyn.}$$

Der Mittelwert von τ ist also 0.04382 cm dyn. Bei Experimenten mit verschiedenen Fäden stimmten die drei Mes-

sungsergebnisse in ihren zwei ersten wertführenden Ziffern überein, es ergaben sich aber Resultate bei denen die ersten drei wertführenden Ziffern übereinstimmten.

c) Die Gravitation ist mit dem Quadrat der Entfernung zwischen den beiden Körpern umgekehrt proportional. Um dies zu rechtfertigen, messen wir die zwischen der beiden kleinen und den beiden grossen Kugeln wirkende Anziehungskraft in *verschiedenen Entfernungen ab*. Aus den Messungsangaben rechnen wir die Grösse der zwischen einer kleinen und einer grossen Kugel, d. h. *zwischen konstanten Massen wirkenden Anziehungskraft in verschiedenen Entfernungen und vergleichen die erhaltenen Resultate mit dem Quadrat der entsprechenden Entfernungen*. Bei der Vergleichung fallen die Massen aus, die Änderung der Anziehungskraft hängt nur von der Entfernung ab.

Bei der Abmessung der Anziehungskräfte ist die zwischen dem Dreharm und dem Waagenarm (samt den kleinen Kugeln) wirkende Anziehungskraft von der Grössenordnung, dass sie berücksichtigt werden muss. Unsere Experimente beginnen wir damit, dass wir zuerst die zwischen dem Dreh- und dem Waagenarm wirkende Anziehungskraft bei verschiedenen Verdrehungswinkeln messen; wir stellen auch die beiden Behälter für die grossen Kugeln auf das Tischchen in eine Entfernung, als ob die grossen Kugeln darin wären. Die konstanten Ausschläge bei den verschiedenen Verdrehungswinkeln in einer Skalaentfernung 307.2 cm sind die folgenden: bei 5° 4.3 mm, bei 10° 7 mm, bei 15° 10.8 mm, bei 20° 11 mm, bei 25° 13 mm, bei 30° 11.7 mm, bei 40° 11.3 mm, bei 50° 9.6 mm und bei 60° 8.6 mm. Diese Ausschläge werden von den bei den Versuchskörpern auf dem Tischchen erhaltenen Ausschlägen substrahiert.

Ich führte auch Experimente aus, um die Anziehungskraft zwischen der horizontalen Stange des Waagenarmes — ohne die kleinen Kugeln — und den grossen Kugeln zu messen. Bei grösseren Verdrehungswinkeln erhielt ich auch Ausschläge, aber die nach rechts und links gemessenen Ausschläge waren sehr unbestimmt. Das Gewicht des Waagenarmes samt dem Spiegel ist 6.6 gr, davon ist die horizontale Stange etwa 3 gr, und diese Masse fungiert in der Form einer 20 cm langen

Röhre. Die Anziehung der beiden grossen Kugeln und des Dreharmes auf diese 20 cm lange und 3 gr schwere Röhre ist schon unterhalb der Grenze der zuverlässigen Messungen, doch erhöhen die hier auftretenden Anziehungskräfte unbedingt den Rechnungen benutzten Versuchsergebnisse. Die Anziehungskraft zwischen der horizontalen Stange und den grossen Kugeln könnte mit einem Faden von kleineren Torsionsmoment gemessen werden. Die Resultate des obigen Experimentes zeigen, dass bei den Gravitationsexperimenten die Anziehungskräfte zwischen den sich bewegenden Teilen des Apparates nicht vernachlässigt werden dürfen.

Die Anziehungskraft zwischen einer kleinen und einer grossen Kugeln kann auf zwei Arten ausgerechnet werden. Erstens unabhängig von den Gleichungen die aus dem Newton'schen Gesetz abgeleitet sind, zweitens durch Benützung der daraus abgeleiteten 3. Gleichung. Im ersten Falle ist die Anziehungskraft (G_0) aus der 4. Gleichung:

$$G_0 = \frac{\tau \arccos \beta \rho}{2 R r \sin \alpha}$$

In diesem Falle vernachlässigen wir die Komponente k . Im zweiten Falle:

$$G_1 = \frac{\tau \arccos \beta P^3 \rho}{2 R r \sin \alpha (P^3 - \rho^3)}$$

Einige durch die zweierlei Rechnungen erhaltenen Resultate enthält Tabelle I.

I. Tabelle.

ω	ρ^2	G_0	G_1
5°	51.79	12,594.10 ⁻⁸ dyn	12,804.10 ⁻⁸ dyn
15°	61.04	10,345 "	10,571 "
20°	69.72	9,273 "	9,525 "
30°	95.98	6,760 "	7,079 "
60°	235.30	2,294 "	2,997 "

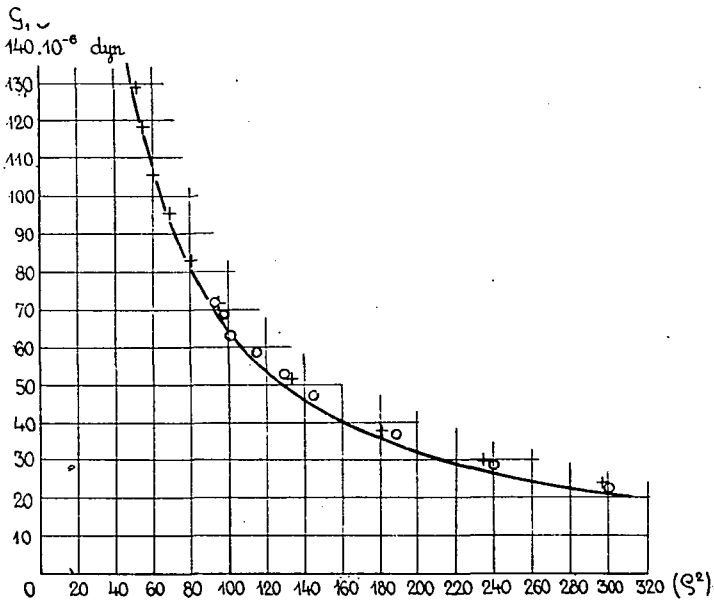
Die Kurve k entlang steigen die durch die zweierlei Rechnung erhaltenen Resultate mit dem Wachsen der Verdrehungswinkel und es steigen auch ihre Differenzen.

Im Falle von konstanten Massen können wir das Newton'sche Gesetz als eine Funktion zweier Veränderlichen be-

trachten, in welcher das unabhängige Veränderliche r und das abhängige Veränderliche G ist. Es sei $G = y$, $f M m = a$ und $r^2 = \rho^2 = x$. Danach müssen die zu den Werten des r^2 und des G gehörenden experimentell bestimmten Punkte auf der durch die folgende Gleichung angegebenen Hyperbel liegen:

$$y = \frac{a}{x}$$

Die Angaben der auf Figur 10 mit kontinuierlicher Linie gezeichneten Hyperbel sind mit den Konstanten bei dem Ex-



Figur 10.

periment durch das Newton'sche Gesetz ausgerechnet. Neben der Hyperbel sind die Punkte zweier Versuchsreihen aufgezeichnet. Bei den Punkten mit + war R 17.73 cm, bei denen mit o 20.20 cm. In beiden Versuchsreihen liegen die auf dem steilen Teile der Kurve k bestimmten Punkte der durch die Rechnung erhaltenen Kurve am nächsten.

Wenn sich die Entfernung zwischen zwei Körpern verändert, dann stellt die Abhängigkeit zwischen den Anziehungskräften und den Quadraten der entsprechenden Entfernungen eine Hyperbel dar.

d) **Bestimmung der Gravitationskonstante.** Bei den Versuchen zur Bestimmung der Gravitationskonstante benutzte ich die auch bei den vorigen Experimenten benutzten zwei Bleikugeln und ausserdem zwei Glaskugeln, die ich mit verschiedenen Stoffen füllte. Die Stoffe in den beiden Glaskugeln und ihre Masse samt der Glaskugel sind die folgenden: Wasser 2.1160 gr; trockener Sand 2.1728.5 gr und Öl 2.1059.2 gr. Ich benutzte destilliertes und Wasserleitungs-Wasser. Die Bestimmung des Wertes von f führte ich bei verschiedenen Verdrehungswinkeln aus um bestimmen zu können, auf welchen Teile der Kurve k wir genauere Resultate bekommen können. Die mit verschiedenen Stoffen und in verschiedenen Entfernungen erhaltende Resultate zeigt die Tabelle II.

II. Tabelle.

ω	B l e i				Was-serl. Wasser	Dest. Wasser	Trocke- ner Sand	Öl	ϱ cm
	$R=17.73$ cm	ϱ cm	$R=20.20$ cm	ϱ cm	$R=18.03$ cm				
50°	$6.840.10^{-8}$	7.19	$6.919.10^{-8}$	9.66					
100°	6.700	7.42	6.933	9.86					
150°	6.655	7.81	6.783	10.25	7.570	7.599	6.108	6.564	8.24
200°	6.849	8.34	6.971	10.77	7.638	9.111	6.372	7.175	8.82
250°	6.955	9.01	6.984	11.36	7.014	7.864	6.254	6.630	9.51
300°	7.008	9.79	7.100	12.07	8.482	7.839	6.729	6.605	10.28
350°	—	—	—	—	8.957	8.936	6.456	6.141	11.13
400°	7.099	11.55	7.079	13.72					
500°	7.076	13.44	7.129	15.50					
600°	7.276	15.34	7.130	17.42					

Die erste Spalte der Tabelle enthält die Verdrehungswinkel, welche bei allen sechs Versuchsserien dieselben waren. In der 2. und 4. Spalte sind die Resultate der beiden Versuchsserien mit den Bleikugeln enthalten; bei beiden Versuchsserien waren die Bleikugeln auf den Tischchen des Dreharmes auf zwei Entfernungen eingestellt. In der 3. und 5. Spalte sind die Werte von ϱ zu sehen. Bei den übrigen vier Versuchsstoffen war R dasselbe wie auch die einzelnen Werte von ϱ .

Die mit Bleikugeln bei 150° erhaltenen Resultate nähern sich am besten den ebenfalls mit Bleikugeln erhaltenen und allgemein angenommenen Werten. Vor 150° hat f in beiden Fällen zwei grössere Werte, nach 150° steigen mit der wachsenden Entfernung zwischen den Kugeln auch die Werte von f konstant. Das Steigen des Wertes von f mit der Entfernung zeigt sie in

gewisser Masse auch bei den übrigen Versuchsstoffen. Die mit Wasser, Sand und Öl bei 20° erhaltenen Resultate weichen von den Resultaten vor und nach diesem in grösserem Masse ab und das zeigt, dass wir in der Nähe von 20° mit kleineren Massen als die maximale Stelle der Kurve kein so gutes Resultat erhalten können, als auf dem aufsteigenden oder absteigenden Teile der Kurve. Das kann dadurch erklärt werden, dass an der maximalen Stelle, wo der Wert der Komponent k von der Abnahme in die Zunahme übergeht, die Messung nicht so genau ist als auf dem übrigen Teile der Kurve.

Die Vergleichung, der durch die verschiedenen Stoffe erhaltenen Werte von f zeigt, dass die mit Wasser erhaltenen Werte im allgemeinen grösser die mit Sand erhaltenen im allgemeinen kleiner sind als die Resultate beim Blei. Die mit dem Öl erhaltenen Werte nähern sich im allgemeinen am besten denen bei Blei. Am auffallendsten ist die Abweichung der mit Wasser erhaltenen Werte. Ich führte fünf Versuchsserien mit Einhaltung sämtlicher Vorsichtsmassregeln aus und die Resultate waren den noch die unten angegebenen.

Baron L. v. Eötvös drückt die spezifische Konstante der Gravitation mit der folgenden Gleichung aus:

$$f' = f (1 - \chi)$$

In dieser Gleichung sind f und f' die auf verschiedene Stoffe bezüglichen Konstanten und χ der spezifische Anziehungskoeffizient. L. von Eötvös bestimmte das χ mit Hilfe eines Gravitations-Variometers, mit welchem er die Unabhängigkeit der Gravitation von der Qualität des Stoffes untersuchte. An einem Ende der horizontalen Stange des Gravitationsvariometers hing ein Platingewicht am anderen an einem 60 cm langen Faden befestigt der zu untersuchende Körper.

Die Abhängigkeit der Konstante der Massenanziehung von der Entfernung zwischen den anziehenden Körpern untersuchte ich wiederholt in den Monaten Aug., Sept., und Okt. 1937. mit einem anderen Apparat im ersten Teil von der beschriebenen Konstruktion.

Der Apparat stand in einem Raume in Souterrain meiner Wohnung auf einer an die Wand befestigten Konsole. Die Messungen führte ich ausschliesslich nachts aus, um die störenden Wirkungen des Tages auszuschalten. Messungen führte

ich mit 2 Blei- und mit 2 Holzkugeln; mit den Holzkugeln probierte ich die Messungsmöglichkeiten aus. Die Masse der Bleikugeln war 2.9351 gr, die der Holzkugeln 2.6532 gr. Auf dem Waagenarm waren Kupferkugeln, ihre Masse war 10.352 gr. Die Messungen begann ich bei den grösseren Verdrehungswinkeln und schritt so gegen die kleineren; auf Grund der Überlegung, dass bei den früheren Messungen vielleicht die Änderung (Müdigkeit) im Elastizitätszustand des Fadens das Anwachsen der Werte von f verursachte. Die Ergebnisse der Messungen enthält die III. Tabelle:

III. Tabelle.

ω	B l e i				H o l z	
	$R = 17.65 \text{ cm}$	$\varrho \text{ cm}$	$R = 20.80 \text{ cm}$	$\varrho \text{ cm}$	$R = 17.12 \text{ cm}$	$\varrho \text{ cm}$
50°	$6.983 \cdot 10^{-8}$	13.39	$6.947 \cdot 10^{-8}$	16.11		
40°	6.980 "	11.52	6.941 "	14.30	$7.460 \cdot 10^{-8}$	11.29
30°	6.853 "	9.79	6.852 "	12.70	5.832 "	9.57
20°	6.781 "	8.35	6.743 "	11.41	6.390 "	8.25
10°	6.629 "	7.45	6.611 "	10.58	5.792 "	7.60

Mit Bleikugeln führte ich zwei Versuchsserien aus mit zwei verschiedenen R . In den beiden Versuchsserien stimmen bei gleichen ω die ersten Ziffern überein und mit der Abnahme der Entfernung zwischen den grossen und kleinen Kugeln nimmt auch der Wert von f ab. Die Resultate der zweiten Versuchsserien sind trotz des grösseren R nicht grösser, als die der ersten, diese Versuche bestätigen also die Schlüsse, welche aus den vorherigen Versuchen gezogen werden können, nicht. Der Grund der sehr verschiedenen Resultate mit den zwei Holzkugeln kann darin bestehen, dass die Holzkugeln von geringer Masse sind und dass während des Experimentes sich auch die Masse und die Form derselben veränderte.

Das Mass der Genauigkeit des Apparates erhellt aus den erhaltenen Werten von f , die auf dem steilen Teile der Kurve k , bei 10—20° bis 0.2% —2% sich der allgemein angenommenen genauesten Werten nähern.

Die angeführten Messresultate zeigen, dass mit dieser Gravitationswaage auch das bei der Bestimmung von f auftretende Problem, die Abhängigkeit des Wertes von f von der Entfernung und von der Qualität des Körpers untersucht werden kann. Bei solchen mit grosser Genauigkeit auszuführenden

Messungen haben wir aber folgendes nötig: erstens einen von jeder eliminierbaren störenden Wirkung entfernten ruhigen Raum, der mit den nötigen Hilfsmittel versehen ist, dann eine aus chemisch reinen Stoffen verfertigte, präzise ausgeführte Gravitationswaage, die mit die Genauigkeit der Messungen steigernden Verbesserungen ausgestattet ist. Vom Gesichtspunkte der Kontrolle und Zuverlässigkeit der Messungen aus ist es nötig, dass gleichzeitig mit mehreren auf verschiedene Weltgegende eingestellten Apparaten Messungen ausgeführt werden. An einem Apparat würden dann nur die störenden Wirkungen beobachtet werden.

2. Die Änderung der horizontalen Komponente der Schwerkraft. Bei den Versuchen, die die Änderung der horizontalen Komponente der Schwerkraft beweisen, entfernen wir den Dreharm vom Apparat. Wir stellen die Waage so ein, dass die horizontale Stange des Waagenarmes in nord-südlicher Richtung stehe, wenn der Apparat in die Null-Lage eingestellt ist. Dann verdrehen wir den Zylinder samt den darauf gebauten Teilen um einen gewissen Winkel, die Verdrehung lesen wir auf der Skala am oberen Teil des Fusses ab. Nach der Verdrehung, beim vollständigen Stillstand des Waagenarmes zeigt es gewöhnlich einen kleineren oder grösseren Verdrehungswinkel, als um welchen der Kasten des Waagenarmes verdreht wurde. Daraus folgt, dass in der neuen Lage die horizontale Komponente der Schwerkraft eine andere ist, als in der vorhergehenden. Die Abweichung des Waagenarmes von dem Verdrehungswinkel zeigt die Stellung der beiden Lichtzeiger.

Das Resultat einer solchen Versuchsserie ist das Folgende: die erste Ziffer zeigt den Grad der Verdrehung des Kastens der Waage, die zweite, den der Verdrehung des Waagenarmes,

60°, 59°45'	240°, 239°47'
120°, 119°52'27"	300°, 299°52'46"
180°, 180° 4'16"	360°, 360° 5'

Nach dem Versuch stellte sich der Waagenarm nicht wieder in die Null-Lage ein, sondern er wich davon 5' ab. Der Grund davon ist entweder die Änderung in dem Elastizitätszustand des Fadens, oder die in der Schwerkraft.

Mitteilung aus dem Institut für Experimentalphysik d. Kgl. Ung.
 Franc-Josef Universität. Szeged.
 Direktor: Prof. Dr. P. FRÖHLICH.

Untersuchungen über die Emission der Gelatine-Farbstoffphosphoren.

von PAUL FRÖHLICH und HELENE MISCHUNG.

1. Einleitung.

Aus den früheren Untersuchungen über Farbstoffphosphoren schien es, dass diese zwei, von einander unabhängige Banden emittieren. Bei diesen Forschungen aber wurde die spektrale Lage der Emission unmittelbar von der photographischen Aufnahme und dem registrierten Bilde, also eigentlich nur qualitativ bestimmt.¹ In vorliegender Arbeit ist auch die Empfindlichkeit der photographischen Platte in Betracht genommen, um die spektrale Verteilung der Phosphoreszenz genau bestimmen zu können. Es wurde die feste gelatinöse Lösung von einem, der am intensivsten phosphoreszierenden Farbstoffen, Rhodulin Orange N ausführlich untersucht, und zwar die Abhängigkeit seiner Emission von der Konzentration und von der Temperatur, und auch die Struktur der Emissionsbanden. Es ergab sich, dass die Emission nicht nur aus zwei Banden, sondern aus einer regelmässigen Reihe von Banden besteht, und diese Teilbanden zeigen mit Änderung der Konzentration und Temperatur ganz besondere Gesetzmässigkeiten.

2. Die Methode und Verhältnissen der Untersuchung.

Die Konzentration k der Phosphorplatten wurde zwischen 10^{-1} – $10^{-3.75}$ gr Farbstoff/cm³ Gelatine variiert, die Emission ist bei den Temperaturen + 100° C, + 20° C, – 70° C und

¹ P. Pringsheim und S. J. Wawilow, Z. S. für Phys. 37, 705, 1926.
 P. Fröhlich, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 4, 1, 1934. Fröhlich Pál, Math. és Term. tud. Értesítő 52, 789, 1935.

— 180° C gemessen worden. Die Untersuchsvorrichtung ist beiläufig die schon in einer früheren Arbeit erwähnte,² zum Erregen diente eine Bogenlampe von 30 Amp, das Phosphoreszenzlicht wurde mit dem dort beschriebenen Phosphoroskop 0.0025 Sec nach der Erregung beobachtet, und mit einem Zeisschen Quarzspektrographen photographiert. Die Phosphorplatten sind mit der von uns schon lange Zeit hindurch gebrauchten und für recht gut befundenen Methode bereitet worden.³

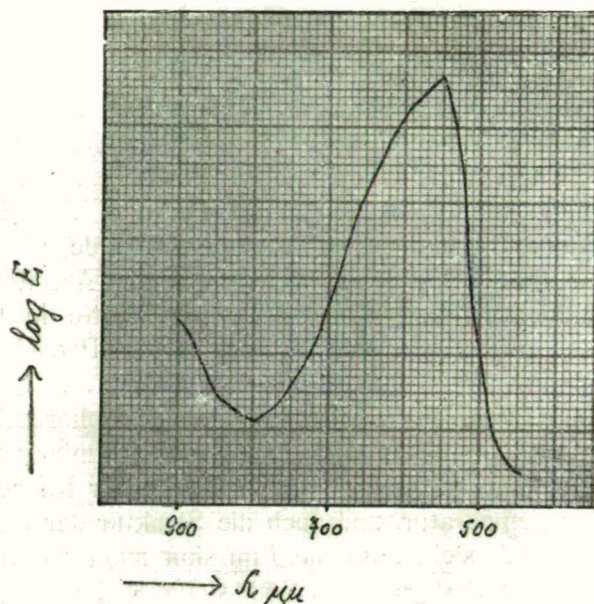


Fig. 1.

Das Spektrum der Phosphoreszenzemission wurde auf „Agfa Infrarot Rapid 800“ Platten photographiert, die Platten sind mit einem Ag_2WO_4 Präparat sensibilisiert geworden, und so konnte trotz der grossen Änderung der Empfindlichkeit mit der Lichtwellenlänge das ganze Emissionsspektrum auf eine einzige Platte aufgenommen werden.

Die Empfindlichkeit der gebrauchten Platte zeigt Fig. 1.,

² P. Fröhlich, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 4, 1, 1934, Fröhlich Pál, Math. és Term.-tud. Ért. 52, 789, 1935.

³ Fröhlich P., Math. és Term. tud. Ért. 47, 86, 1930.

wo diejenige E Energie in willkürlichen Einheiten als Funktion der Wellenlänge aufgebracht ist, durch welche die Schwärzung 50 %-ig wird. Die Empfindlichkeit hat, wie aus Fig. 1. zu sehen, bei $800 \mu\mu$ ein Maximum, und bei ungefähr $550 \mu\mu$ ein Minimum. Die Expositionszeit variierte bei den einzelnen Konzentrationen und Temperaturen den verschiedenen Intensitäten entsprechend zwischen 5 Minuten und 12 Stunden, die so gewonnenen Resultate wurden nach dem Schwarzschild'schen Gesetze auf dieselbe Zeit, und zwar auf 1 Stunde umgerechnet. Die Auswertung der photographischen Aufnahmen geschah abgesehen von einigen Modifikationen nach der allgemein bekannten Methode.⁴

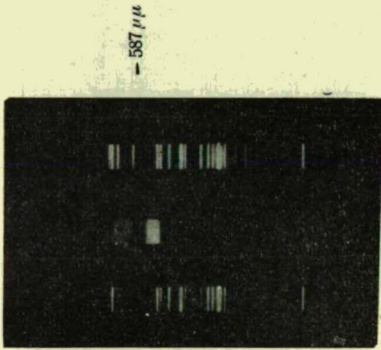


Fig. 2.

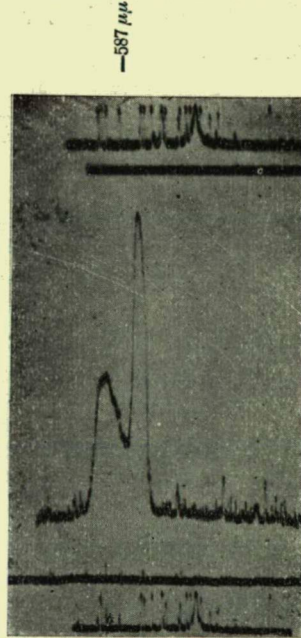


Fig. 3.

Um den Gang der Auswertung anschaulich zu machen, betrachten wir als Beispiel eine Phosphorplatte von der Konzentration 10^{-2} gr/cm^3 bei $+20^\circ \text{ C}$. Fig. 2. gibt die unmittelbare Spektrumaufnahme der Phosphoreszenz, das Linienspektrum des Heilums dient zum Wellenlängenvergleich, Das registrierte Bild von dieser Spektrumaufnahme ist in Fig. 3. zu sehen. Nachdem man die Empfindlichkeit der photographischen Platte in Betracht nimmt und das registrierte Bild, die sogenannte Photometerkurve auswertet, dann sie auf die Expositionszeit von 1 Stunde umrechnet, bekommt man die Emissions-

⁴ H. B. Dorgelo, Phys. Z. S. 26, 756, 1925.

bande in Fig. 4., wo die Intensität als Ordinate in willkürlichen Einheiten gegeben ist. Aus dem Gang der Kurve sieht man ohne Zweifel, das die emittierte Bande aus mehreren Teilbanden besteht. Die Auflösung in Teilbanden geschah nach der Methode von P. Borissow.⁵

Fig. 5. zeigt die Phosphoreszenzemission der festen gelatinösen Rhodulin Orange N Lösung von der Konzentration 10^{-2} gr/cm³, bei der Temperatur $+20^{\circ}$ C, in Teilbanden getrennt.

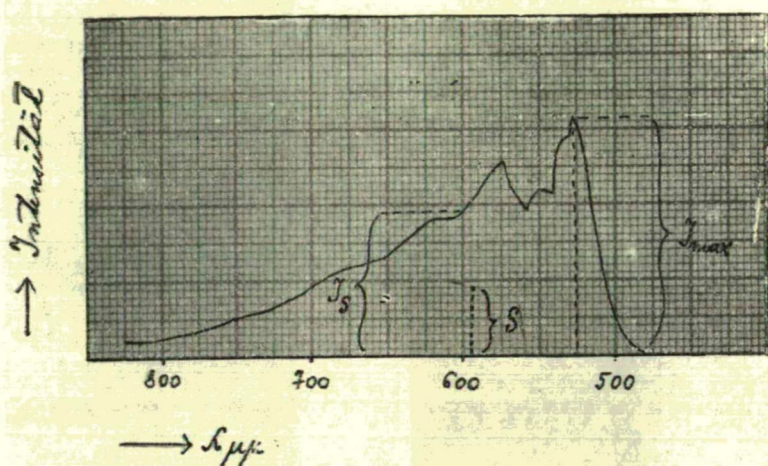


Fig. 4.

3. Die Abhängigkeit der Emission von der Konzentration und der Temperatur.

Mit der oben ausführlich beschriebenen Methode wurde die Emission von Rhodulin Orange N in Gelatine bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen bestimmt. Die Resultate sind in Fig. 6. zu sehen. Die Banden, wie sie sich nach der Auswertung der Photographien ergeben, sind mit stetiger Kurve gezeichnet. Auf die mit gestrichelter Linie gezeichneten Teilbanden kommen wir später zurück. In jeder Säule gehören die Banden zu einer bestimmten Temperatur mit variierender k Konzentration, in den einzelnen Reihen hingegen ist die k Konzentration fix, und die Temperatur verschieden. Die sich auf

⁵ P. Borissow: Annalen d. Phys. 42, 1332, 1913.

die Banden beziehenden Daten sind in Tabelle 1. zusammengefasst. λ_s und λ_{\max} sind die entsprechenden Wellenlängen des Schwerpunktes beziehungsweise der maximalen Intensität. S sei die Höhe des Schwerpunktes, I_s die Intensität bei λ_s , und I_{\max} die maximale Intensität der Bande, alle drei Grössen in denselben, ansonsten willkürlichen Einheiten. F ist die gesammte Energie der im ganzen Spektrum emittierten Phosphoreszenz, also $F = \int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda$, wo I_{λ} die zur λ Wellenlänge gehörende Intensität ist. Die Bedeutung der hier erwähnten Grössen ist auch aus Fig. 4. zu sehen.

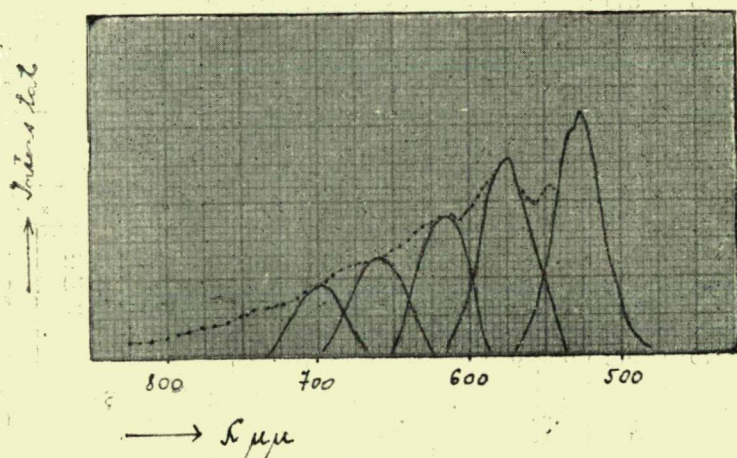


Fig. 5.

Die Phosphoreszenz zeigt sich im Wellenlängenintervall von $475 \mu\mu$ bis $900 \mu\mu$. Betrachtet man die ganze Emission als einen einzigen Bandenkomplex, so verschiebt sich sein Schwerpunkt bei jeder gegebenen Temperatur mit wachsender Konzentration — abgesehen von kleineren Schwankungen — gegen längeren Wellen, λ_s wird grösser, die Emission verschiebt sich also vom grünen ins rote Spektrum. Diese Verschiebung war bei $+20^\circ \text{C}$ am grössten. Bei $+100^\circ \text{C}$ erscheint das ultrarote Teil des Spektrums selbst bei den grössten Konzentrationen nicht, und bei tiefer Temperatur (-180°C) zeigt sich die sonst bei kleinen Konzentrationen auftretende grüne Emission nicht, sondern die Phosphoreszenz übergeht von kleinen

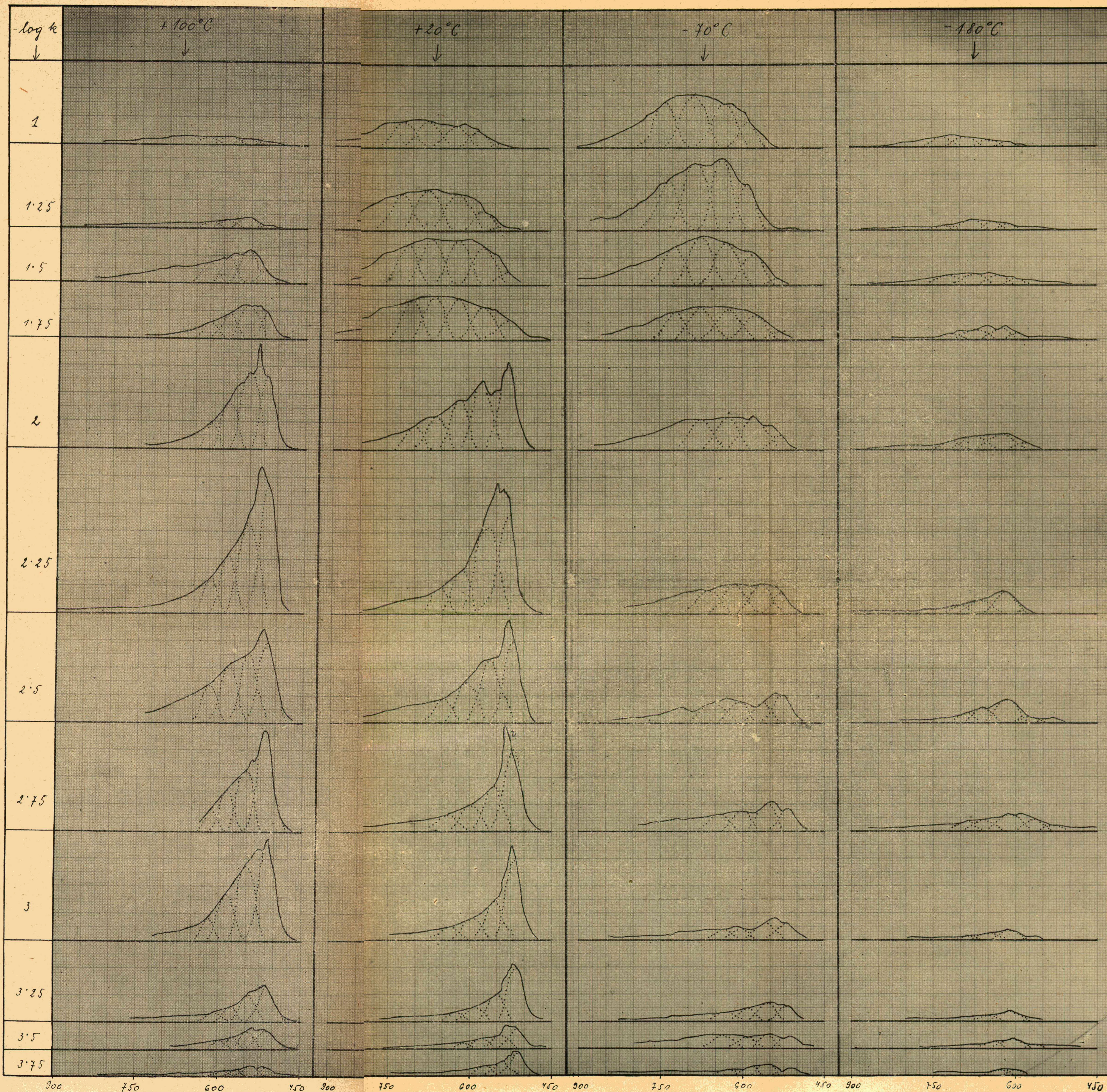
Tabelle 1.

—log k	+ 100° C						+ 20° C					
	λ_s	S	I_s	F	I_{\max}	λ_{\max}	λ_s	S	I_s	F	I_{\max}	λ_{\max}
1	655	2.5	7	118	—	—	695	8	24	448	25	700
1.25	615	2.5	6	100	9	560	685	12.5	35	653	37	660
1.5	612	7.8	20	385	30	560	665	15	42	800	42	595
1.75	572	8.5	28	285	30	535	673	14.2	40	815	40	675
2	558	22	64	617	95	534	596	21.5	50	847	79	640-töl 695-ig
2.25	552	30	90	978	134	530	570	26	92	944	120	530
2.5	566	21	57.5	804	86	522	572	18	57	813	94	548
2.75	545	22.5	63	595	92	520	557	13	38	589	95	527
3	545	24	72	700	93	512	550	12.5	38	496	87	535
3.25	550	7.5	25	264	35	514	542	10	33	347	51	525
3.5	545	5	16	160	20	535	550	4.5	10	168	21	520
3.75	555	2	7	97	9	540	545	3.5	12	149	22	530
												515

—log k	— 70° C						— 180° C					
	λ_s	S	I_s	F	I_{\max}	λ_{\max}	λ_s	S	I_s	F	I_{\max}	λ_{\max}
1	690	16.8	48	824	48	695	710	3	11	148	12	710
1.25	677	21	60	1022	64	635	675	2.5	9	112	10	680
1.5	677	14	43	745	44	668	675	3	10	173	11	685
1.75	670	10.5	30	549	30	650	655	4	12	128	12	655
2	660	10		570	32	610	655	4	13	185	14	és 620
2.25	633	9.5	27	514	27.5	608	640	5	17.5	165	21	615
2.5	620	8	20.5	375	26	525 540	635	5	17	178	20	622
2.75	612	7	16	350	27	545	630	3.5	12	224	15	615
3	600	4.5	10	227	20	540	625	2.5	7.5	50	8	590
3.25	587	3.8	10	188	17.5	545	620	2.5	8	70	9	612
3.5	630	4.2	11	238	12	555 és 650	610	2	7.5	70	8.5	612
3.75	580	2.5	8	134	10	550	620	2	5	46	—	600

nach grossen Konzentrationen aus dem gelben in das rote Spektrum.

Die emittierte Gesamtenergie, F erreicht ihr Maximum bei +100° C zwischen den Konzentrationen $10^{-2.5}$ — $10^{-2.25}$, bei +20° C zwischen $10^{-2.25}$ — 10^{-2} , bei —70° C in der Nähe von $10^{-1.25}$, die optimale Konzentration wird also bei sinkender Temperatur grösser. Bei —180° C zeigt F keine regelmässige Abhängigkeit von der Konzentration, wahrscheinlich, weil die



Figur 6.

Phosphoreszenzintensität bei dieser Temperatur sehr schwach ist, und wegen der langen Expositionszeit ist auch die erreichbare Pünktlichkeit hier am kleinsten.

Untersucht man bei fix gegebener Konzentration die Abhängigkeit der Emission von der Temperatur in Bezug auf spektrale Verteilung oder Gesamtenergie, so zeigt sich, dass diese Abhängigkeit bei den verschiedenen Konzentrationen verschieden ist. Eine Einheitlichkeit ist hier garnicht zu warten, da sich, wie wir oben sahen, der Schwerpunkt bei den verschiedenen Temperaturen mit der Konzentration im verschiedenen Masse verschiebt, und auch die optimale Konzentration von F zeigte mit Änderung der Temperatur einen bestimmten Gang. Bei grösseren Konzentrationen erreicht F sein Maximum bei -70°C , gegen kleinere Werte von k rückt das Temperaturoptimum nach höheren Temperaturen.

In Tab. 1. sind auch die Werte von λ_{\max} und I_{\max} gegeben, doch haben sie, in Betracht genommen, dass die Banden alle aus Teilbanden bestehen, keine besondere Bedeutung. Aus der Tabelle 1. zeigt sich jedenfalls, dass S , I , und auch I_{\max} ihr Konzentrationsoptimum für höheren Temperaturen bei kleineren Konzentrationen haben.

4. Die Teilbanden der Emission.

In der Figur 6. ist aus der Struktur der mit stetiger Kurven gezeichneten Banden — besonders bei manchen Konzentrationen und Temperaturen —, unmittelbar zu sehen, dass sie aus mehreren Teilbanden zusammengesetzt sind. Dies folgt auch aus der Definition der Bande. Als einheitliche Bande soll nämlich die Emission dann betrachtet werden, wenn sie in ihren einzelnen Teilen dieselbe Erregungsverteilung und dieselbe Abklingung hat, und wenn sich bei Änderung äusserer Umständen, wie z. B. die der Temperatur, diese einzelnen Teile gleich verhalten.⁶ Die Erregungsverteilung und Abklingung ist bei diesen Phosphoren noch nicht untersucht, solche Untersuchungen sind eben im Gange. Aber wie aus der Figur 6. zu sehen ist, verhalten sich die einzelnen Teile der Banden bei Änderung der Temperatur ganz verschieden.

⁶ Handbuch d. Exp. Phys. Bd. XXIII/1. 17, 1928.

Die Teilbanden, die mit der schon oben beschriebenen Methode bestimmt wurden, sind in Figur 6. gestrichelt gezeichnet. Die Zerlegung der Banden geschieht bei den kurzen Wellen am sichersten, das Maximum der ersten Teilbande (Bande I.) ist bei den meisten Bandenkomplexen sozusagen eindeutig bestimmt. Die folgenden Teilbanden sind mit Ordnungszahlen versehen und als Bande II, III... bezeichnet, die ihnen angehörenden maximalen Intensitäten I_{\max} und die entsprechenden Wellenlängen λ_{\max} haben wir in Tabelle 2. zusammengefasst. Gegen längeren Wellen ist die Zerlegung der Banden jedenfalls immer weniger sicher, und die Pünktlichkeit der Zerlegung ist ganz allgemein auch dann immer kleiner, wenn die Emission schwächer ist.

Auf Grund der Tabelle 2, kann man über die Teilbanden folgende Gesetzmässigkeiten aussagen:

1. Bei jeder Konzentration verschieben sich die einzelnen Teilbanden mit sinkender Temperatur nach längeren Wellen, λ_{\max} wird also für jede Teilbande grösser.

2. Bei jeder Temperatur verschieben sich die Teilbanden mit sinkender Konzentration gegen kürzeren Wellen, λ_{\max} wird also kleiner.

3. Die Intensität der Teilbanden, I_{\max} hat bei jeder Konzentration ein Temperaturoptimum, und diese optimale Temperatur ist bei gegebener Konzentration für die sämtlichen Teilbanden der Emission dieselbe Temperatur.

4. Die optimale Temperatur ist für kleinere Konzentrationen bei grösseren Temperaturen.

5. Die Intensität der Teilbanden, I_{\max} hat bei jeder Temperatur ein Konzentrationsoptimum. Diese optimale Konzentration ist bei $+100^{\circ}\text{C}$ für jede Teilbande beiläufig dieselbe, bei den anderen Temperaturen verschiebt sie sich bei langwelligen Teilbanden (Banden von grösserer Ordnungszahl) der Reihe nach nach grösseren Konzentrationen.

Diese Verschiebung ist noch ausgeprägter, wenn man das Konzentrationsoptimum nicht der maximalen Intensität zuschreibt, sondern wenn man für jede Teilbande die Intensitäts-Konzentration-Kurve bestimmt, und den Schwerpunkt der so entstehenden Fläche verfolgt. Dieser Schwerpunkt zeigt sich bei den Teilbanden von grösseren Ordnungszahlen der Reihe

Tabelle 2.

-log k	Teil- bande	+ 100° C				+ 20° C				- 70° C				- 180° C			
		λ_{\max}	I_{\max}			λ_{\max}	I_{\max}			λ_{\max}	I_{\max}			λ_{\max}	I_{\max}		
		I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.	I. II. III. IV. V.
1	I. II. III. IV. V.	525 560 595 630	3 5 6 6		540 580 622 675 720	3 15 18 24 24			588 632 685 738	25 40 48 42			618 650 690 735	5 7 10 9			
1.25	I. II. III. IV. V.	523 560 595 625	3 8 7 5		535 570 618 672 720	3 17 32 35 33			588 635 682 732	42 63 61 43			610 640 680 730	5 8 10 5			
1.5	I. II. III. IV. V.	525 557 592 627	12 30 22 18		528 572 618 668 710	12 33 40 41 37			535 578 628 675 722	7 30 38 43 35			598 630 675 725	5 9 10 9			
1.75	I. II. III. IV. V.	520 555 590 625	23 28 22 15		525 572 618 660 702	18 30 38 39 36			530 575 625 675 720	8 22 23 29 25			595 625 675 720	5 10 8 6			
2	I. II. III. IV. V.	517 552 590 620	66 68 42 23		526 575 618 658 700	79 62 44 31 22			530 578 625 675	12 28 28 27			580 625 675 715	7 14 12 7			
2.25	I. II. III. IV. V.	515 552 590 620	117 83 53 33		525 565 612 655	87 79 40 23			528 565 615 662	17 27 27 21			580 618 665 700	4 20 12 7			
2.5	I. II. III. IV. V.	515 550 585 620	74 62 52 34		520 560 605 648	75 57 37 21			526 565 607 652	25 18 18 17			535 575 615 660 690	3 5 20 12 9			
2.75	I. II. III. IV. V.	515 550 585 615	91 56 37 20		520 555 595 640	74 40 22 14			518 555 602 640	19 24 17 15			530 565 612 655 688	5 11 15 9 8			
3	I. II. III. IV. V.	512 550 585 617	93 68 42 20		518 555 595 635	73 37 19 12			518 555 600 635	14 15 9 9			570 612 650 685	2 8 6 3			
3.25	I. II. III. IV. V.	512 545 575 603	34 26 15 8		515 550 590 625	48 25 13 8			518 555 595 635	14 15 9 7			570 610 650	2 8 5			
3.5	I. II. III. IV. V.	512 545 570 595	17 14 10 7		512 545 580 612	18 11 9 5			515 555 592 635	11 12 9 11			565 600 638	2 9 5			
3.75	I. II. III. IV. V.	510 537 565 590	7 8 6 4		510 540 575	21 12 8			515 552 585 625	6 10 8 5			595 630	3 3 3			

nach gegen grössere Konzentrationen. Fig. 7. zeigt die Intensität-Konzentration-Kurven der Teilbanden I, II, III, IV, ... bei $+20^{\circ}\text{C}$, S_I , S_{II} , S_{III} , S_{IV} , ... sind die entsprechenden Schwerpunkte.

6. Betrachtet man je ein Bandenkomplex, so findet sich zwischen den Teilbanden immer eine mit maximaler Intensität. Bei gegebener Temperatur verschiebt sich dieses Maximum mit abnehmender Konzentration gegen die Teilbanden von kleinerer Ordnungszahl, und bei gegebener Konzentration mit abnehmen-

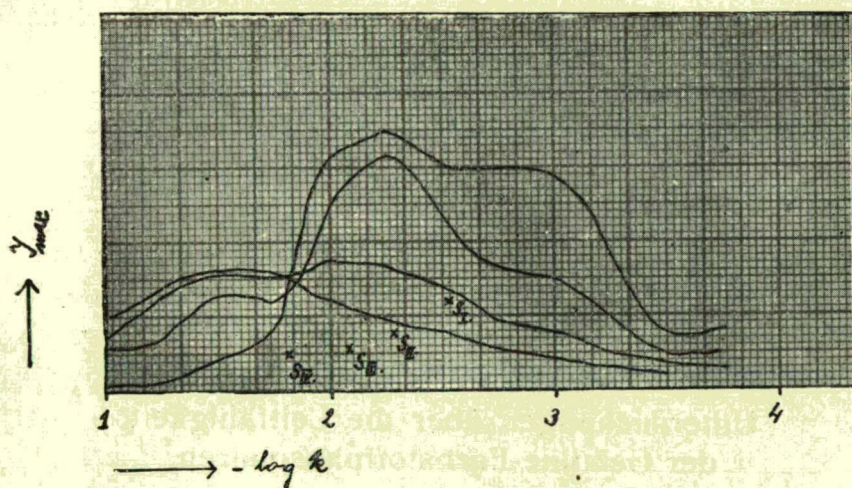


Fig. 7.

der Temperatur ganz allgemein gegen die Teilbanden von grösserer Ordnungszahl.

5. Zusammenfassung.

Die Emission des Gelatine-Farbstoffphosphors von Rhodulin Orange N wurde mit photometrischer Photometrie bestimmt, und zwar bei den Temperaturen $+100^{\circ}\text{C}$, $+20^{\circ}\text{C}$, -70°C und -180°C , im Konzentrationsbereiche von 10^{-1} — $10^{-3.75}$ gr Farbstoff/cm³ Gelatine. Das Phosphoreszenzlicht zeigt mit Änderung der Temperatur und der Konzentration in gewissem Masse ein regelmässiges Verhalten, seine Gesamtenergie hat ein Konzentrations- und ein Temperaturoptimum. Es zeigte sich, dass eine jede Emissionsbande aus einer regu-

lären Reihe von Teilbanden aufgebaut ist. Die Regelmässigkeiten der Phosphoreszenz sind viel mehr ausgeprägt und übersichtlich, wenn die Emission in ihre Teilbanden getrennt wird. Die gefundenen zahlreichen Gesetzmässigkeiten werden gewiss zur Klärung der Lumineszenzerscheinungen von Gelatine-Farbstoffphosphoren beihelfen.

Die Arbeit wurde mit den Mitteln der Rockefeller Foundation vollendet, für die wir unseren besten Dank aussprechen. Bei den Untersuchungen war uns Frl. E. Urbán, G. Bános und Herr A. Csaplak beihilflich, auch Ihnen danken wir recht herzlich.

Szeged, Institut für Experimentalphysik der Franz Joseph Universität. 1939. April.

Mitteilung a. d. Institut f. Experimentalphysik d. Kgl. Ung. Franc-Josef Universität. Szeged.

Direktor: Prof. Dr. P. FRÖHLICH

Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphoren.

von LUDWIG GOMBAY.

1. Einleitung.

Die festen gelatinösen Farbstofflösungen wurden bisher in Bezug auf Emission, Absorption und Polarisation untersucht.¹

¹ E. Wiedemann: Wied. Ann. 34, 449, 1888; A. Carelli u. P. Pringsheim: Zschr. f. Phys. 17, 287, 1923; A. Carelli u. P. Pringsheim: Zschr. f. Phys. 18, 317, 1923; P. Fröhlich: Zschr. f. Phys. 35, 193, 1925; S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin: Zschr. f. Phys. 35, 920, 1926; E. Gaviola u. P. Pringsheim: Zschr. f. Phys. 43, 384, 1927; Fröhlich P.: Math. és Termud. Ért. XLVII, 80, 1930; P. Fröhlich: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 4, 1, 1934; Fröhlich P.: Math. és Termud. Ért. LII, 789, 1935; Mischung I.: Math. és Termud. Ért. LVII, 1938; H. Mischung: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged VI, 2—3, 1938; P. Pringsheim: Fluorescenz u. Phosphorescenz, 1928.

Um zur Aufdeckung des Mechanismus' der Lumineszenz näher zu kommen, schien es für sehr nötig die Leitfähigkeit der Phosphore zu prüfen. Die Wichtigkeit dieser Frage ist auch aus den Berichten über Lenard-Phosphoren bekannt.²

In dieser Arbeit untersuchte ich die Leitfähigkeit der festen Gelatinephosphoren in Zusammenhang mit der Temperaturänderung.

2. Untersuchungsvorrichtung.

Die Gelatine-Farbstoffphosphoren sind keine gute Leiter, und so musste ich bei meinen Untersuchungen recht kleine Stromstärken messen. Dementsprechend benützte ich ein

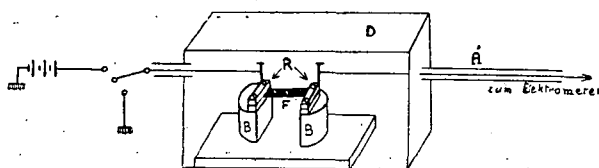


Fig. 1.

Lindemann Elektrometer von grosser Empfindlichkeit, Stromstärken von 10^{-14} Amp. waren ganz gut zu messen. Die gebrauchte grösste Empfindlichkeit war 400 mm/ 1 Volt. Die Stromstärke wurde aus der Auffüllungsgeschwindigkeit in der bekannten Weise berechnet. Die gebrauchte Messvorrichtung ist in Fig. 1. zu sehen.

Wegen den kleinen Stromstärken musste für gute Isolierung und möglichst Ausschaltung aller äusserer Störungen gesorgt werden, wozu Eernsteinisolation (B), geschirmte Leiter (A), und ein den Phosphor (F) enthaltender schirmender Kasten (D) diente. Die zur Untersuchung gebrauchten Phosphorplatten³ waren 10 mm lang, 2 mm breit und 0.1 mm dick. Um

² P. Lenard u. Sem Saeland: Ann. d. Phys. 28, 476, 1909; B. Gudden u. R. Pohl: Zschr. f. Phys. 2, 181, 1920; B. Gudden u. R. Pohl: Zschr. f. Phys. 4, 206, 1921; B. Gudden u. R. Pohl: Zschr. f. Phys. 5, 176, 1921; K. Göggel: Ann. d. Phys. 67, 301, 1922; E. Rupp: Ann. d. Phys. 70, 391, 1923; B. Gudden u. R. Pohl: Zschr. f. Phys. 21, 1, 1924; B. Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen, 1928.

³ Die Bereitung der Platten siehe bei Fröhlich P.: Math. és Termud. Ért. XLVII. 80, 1930.

am Ende des Phosphors an der oberen und unteren Seite dieselbe Spannung anzubringen, wurde er an beiden Enden zwischen zwei-zwei Kupferplatten (*R*) gefestigt. Die für den Stromkreis in Betracht kommende Länge der sämtlichen Gelatineplatten ist durch die fixe Entfernung derselben bestimmt. Die Breite der Platten war wegen der Präzision des zum Ausschneiden bereiteten Messers immer dieselbe, die Dicke derselben schwankte ± 0.005 mm. Das eine Ende des Phosphors wurde mit dem Elektrometer verbunden, an das andere Ende kam oder der positive, oder der negative Pol einer Akkumulatorbatterie (positive bzw. negative Spannung), der andere Pol des Akkumulators wurde, wie allgemein üblich, geerdet. Sollte die Untersuchung bei konstanter Temperatur ober der Zimmertemperatur, oder bei gleichmässiger Temperaturerhöhung geschehen, so wurde der ganze schirmende Kasten in einen elektrischen Heitzofen getan, dessen Erwärmung vorher geprüft wurde. Die Pünktlichkeit der gleichmässigen Erwärmung war $\pm 0.5^\circ \text{C/min}$. Für konstante tiefe Temperaturen kam der Phosphor in ein doppelwandiges Gefäss, das mit festem Kohlenstoff oder mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilber-, bzw. mit einem Pentantermometer gemessen, die unmittelbar in der Nähe des Phosphors waren.

3. Messergebnisse.

a) Grundlegende Erfahrungen:

Die Leitfähigkeit der festen Gelatinephosphoreen hängt bei Zimmertemperatur ($\pm 22^\circ \text{C}$) von der Konzentration ab. Die Ergebnisse hierüber sind in Figur 2. und Tabelle 1. zusammengefasst.

Tabelle 1.

$10 \log.$ Konzentration	leere Gelatin.	-3.5	-3.0	-2.5	-2.25	-2.0	-1.5	-1.0
Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur. Einheit: 10^{-13} Amp.	3.65	5.39	11.79	12.74	14.02	14.49	18.03	53.40

Die Konzentration ist in gr Farbstoff/cm³ trockene Gelatine gegeben. Die Leitfähigkeit wächst bei Zimmertemperatur mit der Konzentration, aber nicht gleichmässig. Leere Gela-

tine leitet den Strom am wenigsten, bei der Konzentration $10^{-2.25}$ gr/cm³ ist die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration am kleinsten, die Leitfähigkeits-Kurve hat hier einen Inflexionspunkt. Es ist bemerkenswert, dass die Phosphoreszenzemission bei dieser Konzentration am intensivsten ist.⁴

Die einzelnen Phosphorplatten zeigen trotz derselben Konzentration, derselben Grösse und Form, in ihrer Leitfähigkeit eine gewisse Verschiedenheit, die aber nicht gar zu gross ist, und von der inneren inhomogenität der Gelatinplatten herrührt. Für die Struktur des Phosphors sind im grossen Masse die Umstände des Erstarrens der Gelatine massgebend, deswegen wurden die sämtlich gebrauchten Platten von verschiedener Konzentration zur selben Zeit am selben Orte bereitet.

Bei konstanten Temperaturen ober 40° C zeigt der Phosphor eine gewisse Leitfähigkeit, die er aber mit der Zeit verliert. Die Leitfähigkeit verschwindet um so schneller, je höher die Temperatur der Phosphorplatte ist. In der Umgebung von +100° C verschwindet die Leitfähigkeit binnen einigen Minuten, bei 50° C binnen einer halben Stunde, bei 40° C binnen anderthalb Stunde.

Unterhalb 40° C bis zur Zimmertemperatur verliert der Phosphor bei konstant gehaltener Temperatur sein Leitvermögen nicht gänzlich, sondern nur bis zu einem von der Temperatur abhängigen Minimum, und diese minimale Leitfähigkeit behält er dann.

Es ist in Bezug auf die Leitfähigkeit durchaus nicht gleichgültig, wie der Phosphor auf eine höhere Temperatur gebracht wird, ob er rasch, oder sukzessive erwärmt wird, zu dieser Frage kommen wir in Abschnitt b) noch zurück.

Bei konstanter Temperatur unterhalb der Zimmertempe-

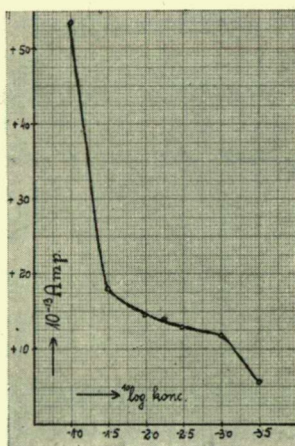


Fig. 2.

⁴ Fröhlich P.: Math. és Termstud. Ért. LII, 789, 1935.

ratur verschwindet die Leitfähigkeit des Phosphors ebenfalls, und zwar recht schnell. In einem Raum von -30°C ist nach einer Minute vom uhrsprünglichen Strom kaum mehr etwas zurückgeblieben. Die tiefen Temperaturen beeinflussen das Leitvermögen des Phosphors also, wie die höheren, beide wirken vernichtend darauf. Doch zeigt sich hier eben so, wie bei der Absorption,⁵ ein wichtiger Unterschied. Bringt man

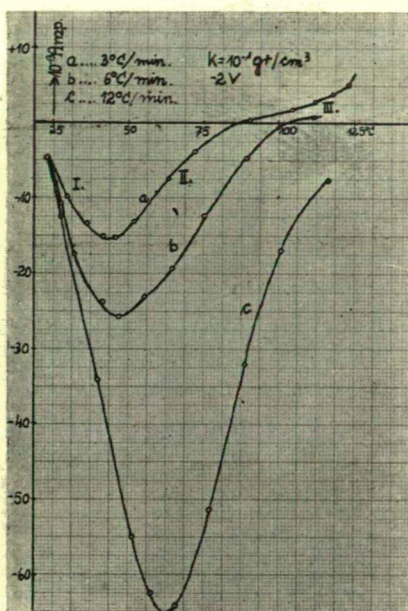


Fig. 3.

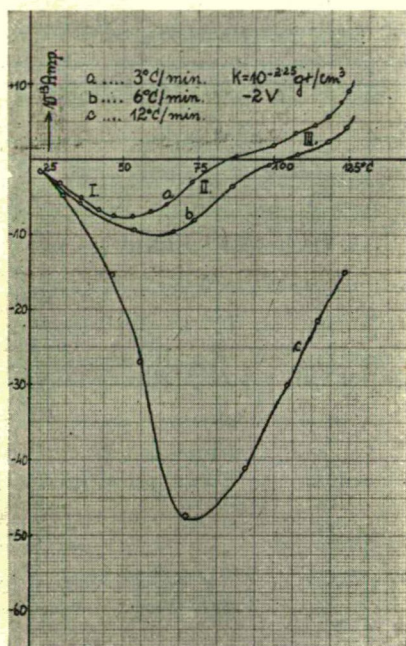


Fig. 4.

nämlich den Phosphor nach Erwärmen wieder auf Zimmertemperatur, so zeigt er auch hier keine Leitfähigkeit mehr. Die Wirkung der tiefen Temperaturen ist hingegen nicht bleibend. Wenn man den Phosphor nach Abkühlen wieder auf Zimmertemperatur bringt, gewinnt er seine Leitfähigkeit nach gewisser Zeit zurück. Man könnte sagen, dass der Prozess der Temperatureinwirkung auf Absorption und Leitfähigkeit gleichfalls ober der Zimmertemperatur irreversibel, unter ihr aber reversibel ist.

⁵ Mischung I.: Math. és Termtud. Ért. LVII. 1938.

b) Die Wirkung der negativen Spannung bei gleichmässiger Temperaturerhöhung.

Wie schon oben erwähnt, kann man zu den einzelnen Temperaturen keine bestimmte Leitfähigkeit angeben, da letztere sehr davon abhängt, unter wofür einen Umständen der Phosphor auf die fragliche Temperatur gebracht wurde. Das Resultat ist überraschend, wenn man das Leitvermögen des Phosphors während gleichmässiger Temperaturerhöhung misst.

In Fig. 3. sind die sich auf die grösste untersuchte Konzentration 10^{-1} gr/cm³ beziehenden Messergebnisse, in Fig. 4. die auf $10^{-2,25}$ gr/cm³ zusammengefasst, letztere ist die Konzentration des am besten fosforeszierenden Phosphors. Der Strom ist mit der Spannung -2 Volt hergestell, *a, b, c*, Kurven zeigen die Stromintensität bei 3, 6, bzw. 12° C/min Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit. Bei sämtlichen Kurven ist zu sehen, dass die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur zuerst rasch zunimmt (I. Teil), dann nach einem Maximum rasch abnimmt (II. Teil), schliesslich bekommt sie nach Schneiden der Abszisse eine entgegengesetzte Richtung, in der sie zuerst langsam, dann rascher zunimmt (III. Teil). Bei derselben Konzentration wird das Maximum der Leitfähigkeit mit wachsender Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit grösser, die zu den *a, b, c* Kurven gehörenden Maxime M_a, M_b, M_c , sind also der Reihe nach grösser, was auch aus Tabelle 2. zu sehen ist. Ausserdem verschieben sich diese Maxime mit grösserer

Tabelle 2.

Konzentration	Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur. 10^{-13} Amp.	M_a 10^{-13} Amp.	T_a C°	t_a C°	M_b 10^{-13} Amp.	T_b C°	t_b C°	M_c 10^{-13} Amp.	T_c C°	t_c C°
10^{-1} gr/cm ³	5·3	15·3	43·5	82	26·25	45·5	102	65	63·5	nicht erreicht.
$10^{-2,25}$ gr/cm ³	1·3	7·5	50	85	10	64	104	46·2	79	nicht erreicht.

Geschwindigkeit der Temperierung gegen grössere Temperaturen, das heisst die den Maximen M_a, M_b, M_c , entsprechende T_a, T_b, T_c Temperaturen sind der Reihe nach grösser (Tab. 2.). Ebenso verschieben sich auch die Nullpunkte der entsprechen-

den Kurven gegen höheren Temperaturen, dass heisst, die Temperaturen t_a, t_b, t_c , wo die Kurven die Abszisse schneiden, sind auch der Reihe nach grösser. (Tab. 2.)

Nun ist fraglich, ob sich mit Erweitern des III. Teiles der Kurven nicht noch neuere Maxime und Minime zeigen würden. Ein weiteres Erhöhen der Temperatur ist nicht möglich, die Phosphorplatten verändern sich bei höheren Temperaturen. Man musste die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung verkleinern, so kamen die Extremwerten der Kurve

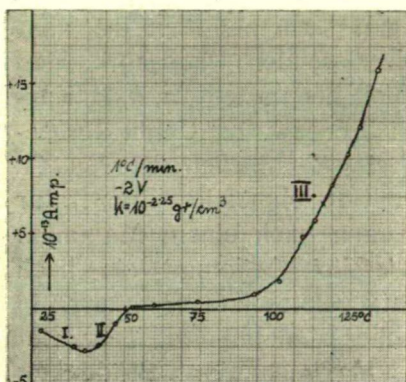


Fig. 5.

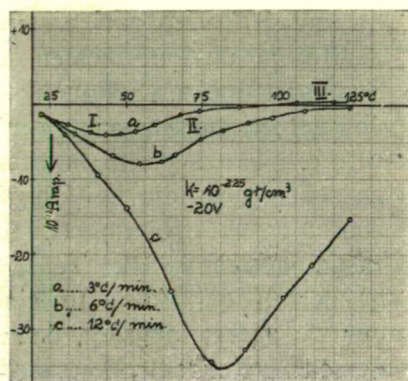


Fig. 6.

und ihr Schnittpunkt mit der Abszisse zu kleineren Temperaturen, und der III. Teil der Kurve konnte in Verhältniss zu dem I. und II. Teil beträchtlich vergrössert werden. Wie aus Fig. 5. zu sehen ist, wo die Temperaturerhöhung mit $1^\circ\text{C}/\text{min}$ geschah, zeigten sich im dritten Teil der Kurve keine weitere Wendungspunkte, sondern nach Erreichen des Maximums bei $T = 38^\circ\text{C}$, und des Schnittpunktes bei $t = 52^\circ\text{C}$, läuft die Kurve steil hinauf.

Gibt man dem Phosphor eine grössere äussere Spannung, z. B. -20 Volt, so ist die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur dieselbe, wie bei -2 Volt, die Stromintensität ist also der Spannung proportional. Bei gleichmässiger Temperaturerhöhung zeigen die Kurven eine ähnliche Struktur (Fig. 6.), wie bei kleinen Spannungen. Es zeigen sich wieder alle drei typische Teile, nur ist im dritten Teile die Stromintensität nicht

nur relative, sondern absolut kleiner, als bei -2 Volt. (In Fig. 6. bedeuten die Einheiten zehnmal grössere Intensitäten, als in den Figuren 2, 3, 4, und 5.)

c) *Die Wirkung positiver Spannung bei gleichmässiger Temperaturerhöhung:*

Es wurden die oben beschriebenen Versuchen auch mit positiver Spannung durchgeführt. In Fig. 7. sind die Resultate für 2 Volt zu sehen. In den ersten zwei Teilen verhalten sich die Kurven ebenso, wie bei negativer Spannung, nur liegen sie dem Vorzeichen der Spannung entsprechend in der positiven Halbebene. Im dritten Teil aber wird die Richtung der Intensität in Vergleich zu den ersten zwei Teilen nicht ent-

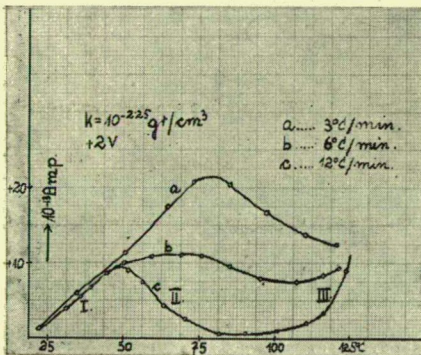


Fig. 7.

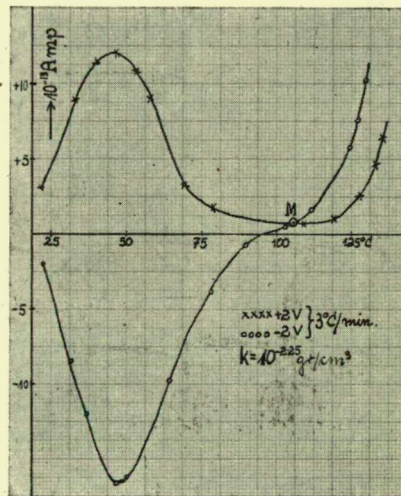


Fig. 8.

gegengesetzt, sondern die Kurve erreicht ein Minimum, und nacher wächst die Stromstärke wieder in derselben Richtung. Bei grösseren positiven Spannungen, wie +20 Volt, sind die Kurven wieder denen bei -20 Volt ähnlich, für die Richtung des Stromes sind auch hier alle Bemerkungen, die sich auf 2 Volt bezogen haben, gültig.

Vergleicht man die bei positiver und negativer Spannung gewonnenen Resultate miteinander (Fig. 8.), so sieht man die wichtige Tatsache, dass im III. Teile der Kurven die Richtung des Stromes bei negativer Spannung positiv ist, also den ersten zwei Teilen entgegengesetzt. Bei positiver Spannung hingegen

ist die Richtung des Stromes immer positiv. So entsteht im dritten Teile der Kurven immer ein Strom von positiver Richtung, ganz gleich ob die Spannung positiv oder negativ ist. Das Minimum der Kurve bei der positiven Spannung ist nicht selektiv, und so bilden die zu den entgegengesetzten Spannungen gehörenden Kurven im III. Teile einen Schnittpunkt, M, (Fig. 8.), das heisst, es findet sich eine Temperatur, bei der

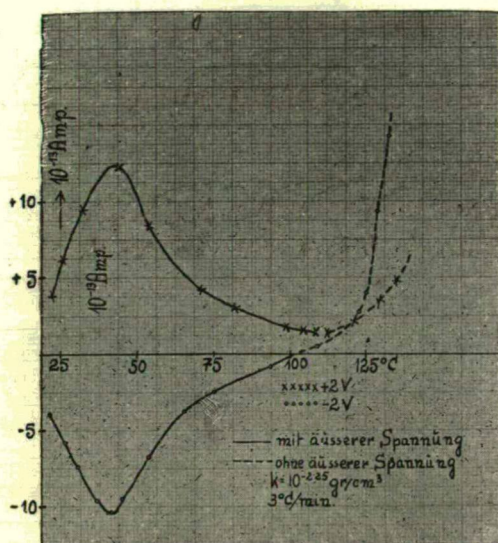


Fig. 9.

die nach Richtung entgegengesetzte Spannungen denselben Strom erzeugen.

d) *Das Entstehen einer neuen Elektromotorischen Kraft bei gleichmässiger Temperaturerhöhung.*

Wie wir oben sahen, wächst der Strom bei negativer Spannung im III. Teile der Kurve seiner ursprünglichen Richtung entgegengesetzt. Dies ist nur so zu verstehen, wenn man annimmt, dass die äussere Spannung ihre Rolle teilweise oder ganz verliert, und der entgegengesetzte Strom wird von einer neuen elektromotorischen Kraft verursacht. Weitere Untersuchungen bestätigten diese Voraussetzung. Nimmt man nämlich, nachdem man den dritten Teil der Kurve erreicht hat, die

äussere Spannung vom Phosphor herunter, so verschwindet der Strom nicht, sondern im Gegenteil, er wächst mit der gleichmässigen Temperaturerhöhung weiter. Aus Fig. 9. ist zu sehen, dass der Strom sich nach Ausschaltung der Spannung — ganz gleich, ob die Spannung positiv oder negativ ist — weiter vergrössert, und zwar eben so, als wenn die Spannung vorhanden ist. Um zu entscheiden, ob die neue Elektromotorische Kraft durch die äussere Spannung oder durch die gleichmässige Temperaturerhöhung verursacht ist, wurde der Phosphor auch ohne jegliche äussere Spannung temperiert. Es war kein Strom zu konstatieren, allein die Temperaturerhöhung erzeugt also keine innere Elektromotorische-Kraft. Hält man den Phosphor bei Zimmertemperatur unter Spannung, so bemerkt man anfangs zwar eine kleine Schwankung in der Stromintensität, aber nach beiläufig einer halben Stunde entsteht eine Gleichgewichtslage. Zum Entstehen der neuen Elektromotorischen-Kraft sind also beide, äussere Spannung und Wirkung der Temperatur notwendig.

Um zu entscheiden, von wo an die neue Elektromotorische-Kraft infolge der oben erwähnten zwei Ursachen vorhanden ist, nahm ich die äussere Spannung nebst gleichmässiger Temperaturerhöhung bei gewissen Temperaturen vom Phosphor herab. Im I. Teil der Intensitätskurven zeigte sich nach Ausschalten der äusseren Spannung niemals eine messbare Stromintensität, hier kann also von einer neuen Elektromotorischen-Kraft keine Rede sein. Schaltet man die äussere Spannung im II. Teil der Kurve aus, so bekommt man immer einen Strom, dessen Richtung bei positiver Spannung der ursprünglichen Stromrichtung entspricht, bei negativer Spannung der ursprünglichen Stromrichtung entgegengesetzt ist. Dieser Strom ist um so intensiver, bei je grösserer Temperatur die Ausschaltung der äusseren Spannung geschieht. An der Grenze des II. und III. Teiles, oder diese überschreitend ergibt sich mit Abschalten der äusseren Spannung eine Kurve, die sich der mit Spannung erhaltenen sozusagen ganz stetig anschliesst.

Bringt man den Phosphor von Zimmertemperatur ohne Übergang schnell auf eine dem II. Teile der Kurve entsprechende Temperatur, so ist es genügend ihn eine ganz kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ Min) der äusseren Spannung aussetzen, der so er-

reichte Strom ist stärker, als wenn man den Phosphor unter ständiger Spannung gehalten mit gleichmässigem Erwärmen auf dieselbe Temperatur gebracht hätte.

Nimmt man von einer rasch erwärmten Phosphorplatte die negative Spannung weg, so zeigt sich bei weiterer gleichmässiger Temperierung — solange man im Temperaturintervall des II. Teiles ist — ein schnell verschwindender, der Richtung nach dem ursprünglichen Strom entsprechender „Nachstrom“. Nach Verschwinden dieses Stromes zeigt sich die neue Elektromotorische-Kraft im Auftreten eines entgegengerichteten Stromes. Die neue innere Spannung zeigt sich also auch dann, wenn der Phosphor rasch auf die Temperatur des II. Kurventeiles gebracht wird. Die Resultaten hierüber sind in Tabelle 3. und 4. zusammengefasst.

Tabelle 3.

Temperatur in C°	Mit -2 V Spannung					Ohne äussere Spannung							
	22	30	40	50	54	60	70	80	90	100	110	120	130
Stromintensität bei der Platte Nr. I. Einheit: 10^{-13} Amp.	-34	-55	-107	-140	-133	+1.5	+2	+3	+3.8	+4.8	+5.7	+8.5	+11.5
Stromintensität bei der Platte Nr. II. Einheit: 10^{-13} Amp.	Momentan in einen Raum von 54° C getan:					-8.5	-7.5	-4	-1	+1	+2	+3	+4

Tabelle 4.

	Mit — 2 V Spannung							Ohne äussere Spannung						
Temperatur in C°	22	30	40	50	60	70	74	80	90	100	110	120	130	
Stromintensität bei der Platte Nr. III. Einheit: 10 ⁻¹³ Amp.	-34	-53	-92	-116	-107	-80	-68	+4.5	+5	+6.5	+8	+10	+13	
Stromintensität bei der Platte Nr. IV. Einheit: 10 ⁻¹³ Amp.	Momentan in einen Raum von 74° C getan:							-206	-21	-3	+2	+3.5	+5	+6

In der I. Reihe der Tabelle 3. sind die zu den einzelnen Temperaturen gehörenden Stromintensitäten während gleichmässiger Temperaturerhöhung zu sehen, wenn die äussere negative Spannung am Anfang des II. Teiles der Kurve (54° C) ausgeschaltet wird. Die II. Reihe zeigt die Stromintensitäten, wenn der Phosphor von Zimmertemperatur momentan in

einen Raum von 54°C gebracht, dann eine halbe Minute lang der äusseren Spannung ausgesetzt wird, und nach Ausschalten der Spannung der Strom bei weiterer gleichmässiger Temperaturerhöhung gemessen wird.

Die Tabelle 4. erlaubt einen ähnlichen Vergleich, nur ist hier die äussere Spannung bei einer Temperatur (74°C), die der Mitte des II. Teiles der Kurve entspricht, ausgeschaltet worden.

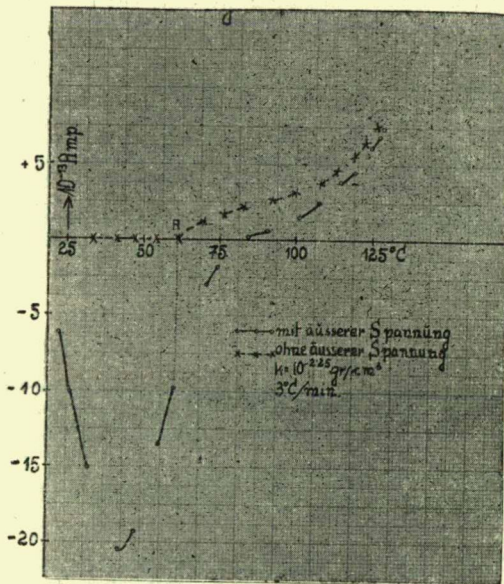


Fig. 10.

Aus Tabelle 3. ist zu sehen, dass die Differenz in der Intensität des Stromes, den man bei gleichmässiger bzw. bei momentaner Erwärmung auf 54°C erhält: $-147 + 133 = -14$, bei 74°C aber nach Tabelle 4: $-206 + 68 = -138$ ist. Die Differenz ist also in der Mitte des II. Teiles der Kurve viel grösser, als am Anfange desselben. Ausserdem ist bei höheren Temperaturen auch der positive „Nachstrom“ viel grösser.

Bei positiver äusserer Spannung hingegen ist nach Ausschalten der Spannung ein „Nachstrom“ nicht zu konstatieren,

weil bei positiver Elektromotorischer-Kraft der primär Strom, der eventuelle „Nachstrom“, und der durch die neue Elektromotorische-Kraft erzeugte Strom, alle dieselbe Richtung haben.

Man bekommt von der neuen Elektromotorischen-Kraft eine bessere Übersicht, wenn man am Phosphor — während gleichmässiger Temperierung — die äussere Spannung immer 2 Minuten lange ein und wieder ausschaltet. Fig. 10. zeigt, dass bei Anwesenheit der äusseren Spannung die neue Elektromotorische-Kraft sich beiläufig in der Mitte des II. Teiles der Kurve (Punkt A) meldet. Da die zwei Kurven immer näher zu einander rücken, sieht man, dass die äussere Spannung immer mehr in den Hintergrund kommt, und der Strom wird in

seinem grössten Teile von der neuen Elektromotorischen-Kraft erzeugt.

e) *Die Wirkung der gleichmässigen Temperaturerhöhung.*

Eine Phosphorplatte, die schon einmal auf höhere Temperatur gebracht wurde, zeigt bei Zimmertemperatur keine Leitfähigkeit, unabhängig da-

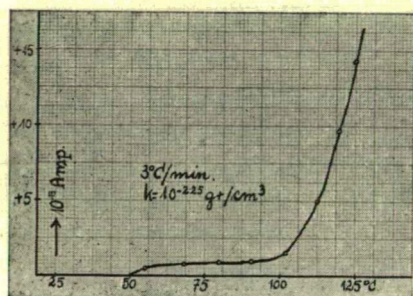


Fig. 11.

von, ob sie beim Erwärmen unter einer Spannung war, oder nicht. Bringt man jetzt die Temperatur der Phosphorplatte mit gleichmässigem Wärmen wieder über die Zimmertemperatur, so zeigt sich nur bei höheren Temperaturen eine bedeutsamere Leitfähigkeit.

In Fig. 11. ist die Leitfähigkeit einer Platte dargestellt, die auf 120° C erwärmt, dann abgekühlt wurde, und jetzt mit 3° C/min Geschwindigkeit wieder gleichmässig erwärmt wird. Man sieht, dass unter 50° C überhaupt keine Leitfähigkeit vorhanden ist, zwischen 50° und 100° C ist sie klein, und nur über 100° C wächst sie schnell heran.

Bei konstanter tiefer Temperatur verliert der Phosphor seine Leitfähigkeit ebenfalls. Bringt man ihn aber jetzt wieder auf Zimmertemperatur, so leitet er den Strom wieder, und während dieser Steigung der Temperatur zeigt sich die innere,

also neu auftretende Elektromotorische-Kraft ebenso, wie bei den gleichmässigen Erwärmungen ober der Zimmertemperatur.

4. Die Deutung der Ergebnissen.

Um die beschriebenen Erscheinungen zu erklären, kann man von einer spezifischen Leitfähigkeit, und deren Änderung im gewöhnlichen Sinne nicht sprechen, eben so wenig, wie bei Gasen, oder bei lichtelektrischer Leitung. Spricht man also hier von einer Leitfähigkeit, oder von einer Leitfähigkeitsänderung, das bedeutet nur soviel, dass man bei den gegebenen Bedingungen das Verhältniss der angewendeten Spannung und der Stromstärke angibt. Und schaltet man die äussere Elektromotorische-Kraft aus, so kann man aus der gemessenen Stromstärke auf die neue auftretende Elektromotorische-Kraft schliessen.

Alle Kurven zeigen drei aufeinander folgende Prozesse: zuerst wächst die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur (I. Teil), dann nimmt sie ab (II. Teil) und schliesslich nimmt sie wieder zu (III. Teil). Im I. und II. Teile fällt die Richtung des Stromes mit der Richtung der äusseren positiven oder negativen Spannung zusammen. Im III. Teile zeigt sich im Strome der negativen und der positiven Spannung ein wichtiger Unterschied, der letztere behält nämlich seine Richtung, der Strom der negativen Spannung aber wendet seine Richtung im III. Teile um, er ist hier positiv, so dass im III. Teile der Strom der positiven und auch der der negativen Spannung in positiver Richtung wächst.

Die beschriebenen Vorgänge können mit den lichtelektrischen Erscheinungen analog aufgefasst werden, nur wird die Energie dem Phosphor hier nicht als Licht, sondern als Wärme überbracht.⁶ Gudden und Pohl führte um die lichtelektrischen Erscheinungen zu erläutern den Begriff des negativ primären, des positiv primären und des secundären Stromes ein. Machen wir aus diesen auch bei unseren Erscheinungen einen Gebrauch, so können wir folgendes sagen. Im I. Teile der Kurven werden im Phosphor durch die absorbierte Wärme-

⁶ B. Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen, 142, 1928.

energie Elektronen frei gemacht. Diese Elektronen geben den negativen primär Strom, und da ihre Zahl mit zunehmender Temperatur grösser wird, deswegen steigt die Stromintensitäts-Kurve anfangs immer. Sind durch die frei gewordenen Elektronen im Phosphor schon viele Lücken entstanden, so werden diese von einem Teil der weiterströmenden Elektronen zugefüllt, und darum nimmt die Stromkurve im II. Teile ab. Dieses Abnehmen ist durch den positiven primären Strom verursacht. Der III. Teil der Kurven, wo die Intensität des Stromes wieder steigt, entsteht dadurch, dass beim Wegrücken der Elektronen im Phosphor eine positive Ladung zurückbleibt, und diese erzeugt die neue Elektromotorische-Kraft,⁷ durch welche der sekundäre Strom entsteht. So ist es leicht zu verstehen, warum die Stromrichtung im III. Teile der Kurven immer positiv ist, ganz gleich, ob die äussere Spannung positiv oder negativ ist. Die äussere Spannung hat in diesem Intervalle keine bedeutende Rolle mehr, um so weniger, da der Phosphor seine Leitfähigkeit — wenigstens im Bezug auf die äussere Spannung — bis dahin schon ganz verlohrt. Dies ist auch aus Fig. 10. zu sehen. Die Kurven der Stromintensität mit und ohne äussere Spannung kommen im III. Teil immer näher zueinander. Je grösser die neue Elektromotorische-Kraft, um so kleiner ist die Teilnahme der äusseren Spannung im Stromerzeugen.

Die übrigen Gesetzmässigkeiten können folgender Weise erklärt werden. Im I. Teile ist die Zahl der losgelösten Elektronen nicht nur der Temperatur, sondern auch der Geschwindigkeit des Erwärmens proportional, also eigentlich der Intensität der dem Phosphor übergebenen Wärmeenergie. Ähnliches wurde bei dem lichtelektrischen-Leiten konstatiert, dort war auch die Zahl der losgerissenen Elektronen der Lichtintensität proportional. So ist es zu verstehen, dass die Stromintensität und deren Maximum mit der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung wächst. Die raschere Wärmeübertragung kann bei derselben Temperatur in der Zeiteinheit eine grössere Zahl von Elektronen losreissen. Das Maximum wird mit rascherem Er-

⁷ Goldmann bemerkte bei alkoholischer Eosinlösung durch lichtelektrische Wirkung das Entstehen einer neuen Elektromotorischen-Kraft. Ann. d. Phys. 27, 449, 1908.

wärmen bei einer höheren Temperatur, aber in der Zeit eher erreicht.

Gibt man in die leere Gelatine Farbstoff, so nimmt die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur mit der Konzentration zu, die Elektronen des Farbstoffes nehmen also im Strome auch Teil.

Der Phosphor verliert bei konstanter höherer Temperatur seine Leitfähigkeit, wenn er durch gleichmässiges Erwärmen, oder auch momentan auf die gewisse Temperatur gebracht wird. Es ist dabei auch gleichgültig, ob der Phosphor beim Erwärmen unter Spannung war, oder nicht. Aus alldem ist zu schliessen, dass der Phosphor durch ordnende Einwirkung der Wärme in eine stabile Gleichgewichtslage kommt, die nur ein neuerer Wärmezufuhr stören kann. Durch diesen ordnenden Prozess wird die Leitfähigkeit vernichtet. Die Vorgänge spielen sich bei momentanem Erwärmen binnen kürzerer Zeit ab, und auch die Extremwerten sind grösser.

Bringt man einen unter Spannung stehenden Phosphor momentan auf eine solche Temperatur, bei der er, wenn es sich um gleichmässiges Erwärmen handelt, einen grossen Primärstrom zeigen würde, dann ergibt sich beim Ausschalten der Spannung ein Strom, wir nennen ihn „Nachstrom“, dessen Richtung mit der des originalen Stromes zusammenfällt. Diesen Strom kann man der Trägheit der Elektronen zuschreiben, der Induktion ähnlich. Dieser Strom tritt nämlich immer dann auf, wenn ein grosser primär Strom unterbrochen wird.

Meine hier beschriebenen Resultate zeigen also, dass bei Gelatine-Phosphoren durch Absorption von ausschliesslicher Wärmeenergie Elektronen frei werden, dann zeigt sich ein ordnender Prozess, zwischen dessen durch positiven Raumladungen eine neue Elektromotorische-Kraft erscheint. Die Wärmeeinstrahlung hat hier eine ähnliche Rolle, wie bei Kristallen das Licht.⁸

⁸ P. Pringsheim: Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, 180, 1928; B. Guden: Lichtelektrische Erscheinungen, 142, 128.

5. Zusammenfassung.

Die Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphore wurde bei konstanter Temperatur und bei gleichmässiger Temperaturänderung untersucht. Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Bei Zimmertemperatur wächst die Leitfähigkeit mit der Konzentration des Farbstoffes.

2. Bei höherer oder niedrigerer konstanter Temperatur verliert der Phosphor seine Leitfähigkeit binnen kurzer Zeit. Dieser Prozess ist gegen höhere Temperaturen irreversibel, bei tieferen hingegen reversibel.

3. Wird die Temperatur gleichmässig erhöht, so wächst die Leitfähigkeit zuerst, erreicht ein Maximum, dann nimmt sie ab, und schliesslich wird sie infolge einer neuen inneren positiven elektromotorischen Kraft wieder grösser.

Mit zunehmender Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung wird die Leitungsfähigkeit auch grösser und die Extremwerte der Leitungsfähigkeit-Temperatur-Kurven verschoben sich gegen grössere Temperaturen.

Die Erscheinungen sind theoretisch einfach zu deuten.

Vorstehende Arbeit wurde im Institut für Experimentalphysik der Franz Joseph Universität mit den Mitteln der Rockefeller Foundation vollendet. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Paul FRÖHLICH möchte ich auch an dieser Stelle für die freundliche Anregung, ständiges Interesse und vielen wertvollen Ratschlägen herzlichst danken. Auch Frl. Dr. H. MISCHUNG spreche ich für manche Beihilfe bei meiner Arbeit meinen besten Dank aus.

Szeged, Institut für Experimentalphysik der Franz Joseph Univ. 1939. April.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.
Direktor: Prof. A. v. KISS.

Über den Wechsel der Koordinationszahl als Ursache der Farbenänderung bei den Kobaltsalzlösungen.

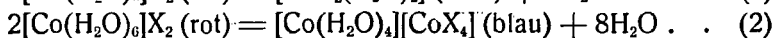
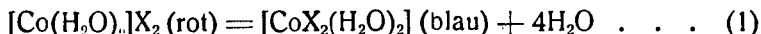
Von A. v. KISS

Nach Untersuchungen von P. CSOKÁN und M. RICHTER.

Mit 5 Figuren im Text.

Einleitung.

Zur Erklärung der Farbwechsel von Kobaltsalzlösungen wurde die Hydrat-, bzw. die Komplextheorie herangezogen (1). Der Farbwechsel von Rot zu Blau wird allgemein von den Anhängern der beiden Theorien mit der Änderung der Koordinationszahl von sechs auf vier:



erklärt. D. h. es sollen alle blau, bzw. rot gefärbten Kobaltsalze nach der Koordinationszahl vier, bzw. sechs aufgebaut sein. Neulich hat sich Dirking (2) an diese Auffassung angeschlossen. Die von ihm angeführten experimentellen Tatsachen haben uns veranlasst die Untersuchungen in verschiedenen Richtungen zu ergänzen. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten und darauf hinweisen, dass solch eine steife Einteilung kaum zulässig ist.

Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf frühere Arbeiten (3). Der Kürze wegen werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt angesehen.

CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und CoSO_4 puriss. nickelfrei von Merck wurden ohne vorherige Reinigung benutzt, bzw. durch Um-

krystallisieren gereinigt. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ wurde aus frisch gefälltem CoCO_3 durch Auflösen von p. a. HClO_4 bereitet. Das Rohprodukt wurde zweimal umkrystallisiert. $\text{Co}(\text{SCN})_2$ wurde aus CoSO_4 und $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ bereitet und das Rohprodukt durch Umkrystallisieren gereinigt. CoCl_2 wasserfrei wurde aus wasserhaltigem CoCl_2 durch Erhitzen in trockenem HCl Strom hergestellt (4). Wasserfreies $\text{Co}(\text{SCN})_2$ wurde nach Hantzsch und Shibata bereitet (24). Die Konzentrationen der benützten Kobaltsalzlösungen wurden analytisch kontrolliert.

Die verwendeten Neutralsalze und Säuren waren p. a. und puriss. Präparate von Merck und von Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Die benützten organischen Lösungsmittel wurden nach Weigert (5) gereinigt.

Zur bereitung der wässerigen Lösungen wurde aus Jenaer Glasgefäß nochmals überdestilliertes Wasser benützt. Die Lösungen wurden immer frisch bereitet und sehr sorgfältig filtriert.

Der mol. Extinktionskoeffizient (ϵ) bei einer Wellenlänge (λ) ist definiert durch das Beer-Lambertische Gesetz:

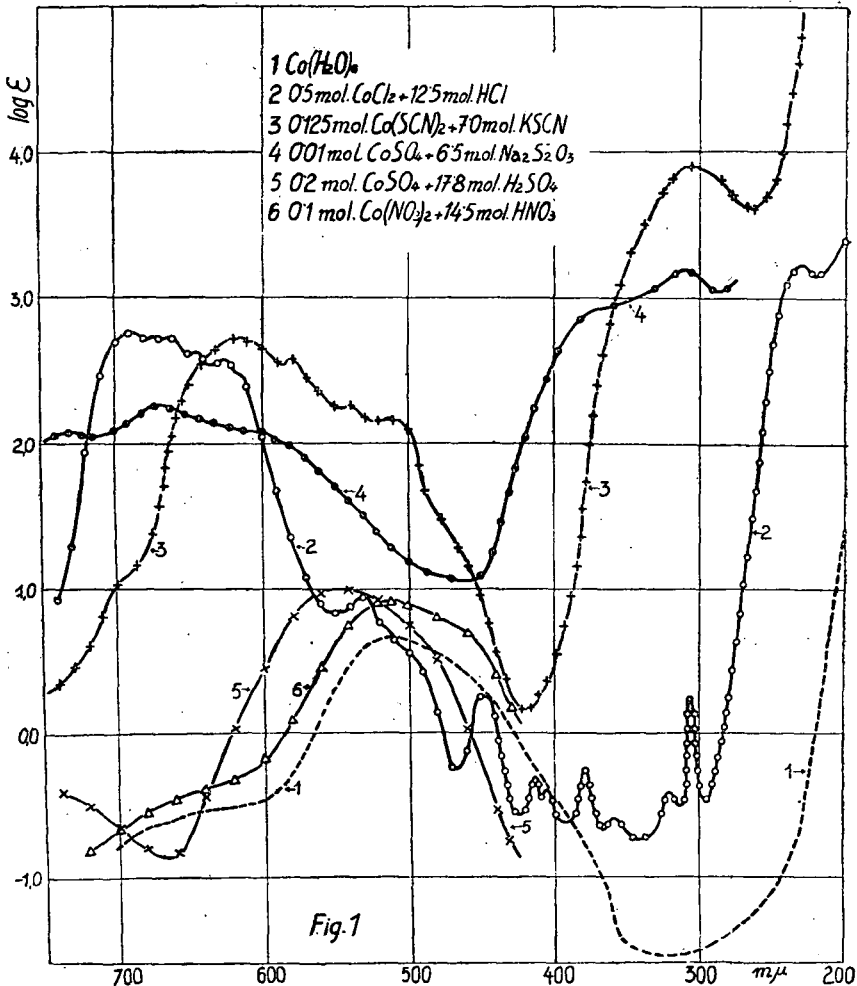
$$\log J_0/J = \epsilon cd \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hier bedeuten J_0 , bzw. J die Intensitäten des ungeschwächten, bzw. des geschwächten Lichtes, c die Konzentration des Kobaltsalzes in Grammoll pro Liter, d die Schichtdicke der Lösung in cm. Die mit $\log \epsilon$ und Wellenlänge in $m\mu$ definierten Extinktionskurven sind in den Fig. 1 bis 5 wiedergegeben. Bei der Besprechung der Versuchsdaten dient als Bezugskurve die Extinktionskurve von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen. Diese wurde daher in allen Figuren eingezeichnet. An solchen Stellen, an welchen mehrere Extinktionskurven den gleichen Verlauf haben, wurde der Übersichtlichkeit wegen, nur eine Kurve ausgezogen. Die Versuchsdaten wurden aber geeigneter Weise eingezeichnet.

Zur Konstitution der Komplexe.

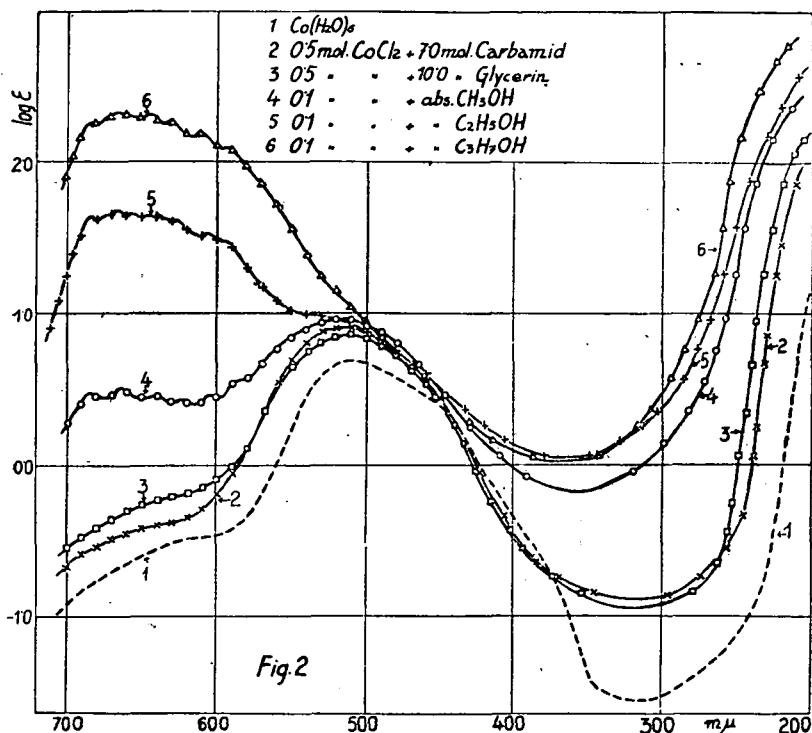
Die Extinktionskurven der Ionen, bzw. der Moleküle erleiden in verschiedenen Lösungsmitteln ganz spezifische kontinuierliche und diskontinuierliche Änderungen. Die erste

bedeutet die Verschiebung, bzw. die Deformation der Banden einer Extinktionskurve, die zweite das Auftreten von neuen Banden. Beide Änderungen können durch verschiedene Wirkungen verursacht werden. Wegen der Spezifität der Effekte



kann deren Grösse nicht vorausgesagt werden. Auch bei experimenteller Feststellung des Gesamteffektes können deren Komponenten voneinander nicht isoliert werden. Die diskontinuierlichen Änderungen sollen durch Konstitutionsänderungen verursacht werden. Eine Konstitutionsänderung wird aber von

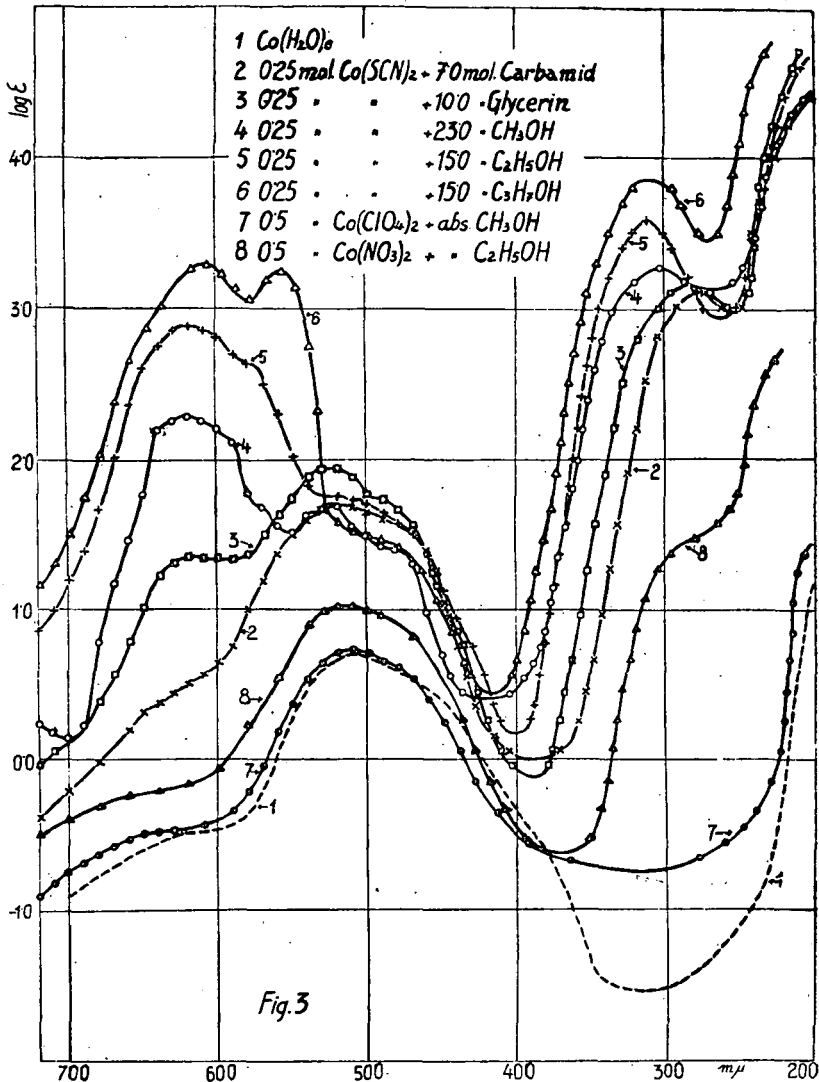
der Extinktionskurve nur soweit registriert, als dieser Vorgang mit einer Änderung der Bindungsstärke verbunden ist. Gehen Konstitutions- und Extinktionsänderungen miteinander parallel, kann die Zusammensetzung allein nach Extinktionsmessungen nicht festgestellt werden. Dazu muss die Konstitution der verschiedenen Typen der Verbindungen nach anderen physikalisch-chemischen Methoden aufgeklärt werden.



Die in verdünnten Lösungen beobachtete und willkürlich als Bezugsspektrum gewählte Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 1) wird den $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ionen zugeschrieben (6, 8). Ohne nähere Begründung wird die Annahme gemacht, dass die rot gefärbten Kobaltosalzlösungen dieses Komplex enthalten. Um dies zu entscheiden sind Ionengewichtsbestimmungen im Gange.

Die salzsaure Lösung von CoCl_2 ist blau gefärbt und enthält das Komplex CoCl_4 (2, 6 b, 17). Sie hat eine, bei Lösungen sehr seltene, aus scharfen Banden bestehende Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 2). Da bei der Aufnahme der Extink-

tionskurve als Lichtquelle eine Eisen-Wolframelektrode benützt wurde, konnten nur die stärkeren 18 Banden der Extinktionskurve festgestellt werden. Dirking hat mit einer Lichtquelle von



kontinuierlichem Spektrum 22 Banden festgestellt (2). Die Neuausmessung der Kurve ist im Gange.

$\text{Co}(\text{SCN})_2$ gelöst in konzentrierter KSCN-Lösung ist blau

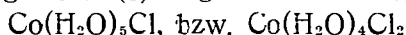
gefärbt und hat eine ganz anders strukturierte Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 3) als CoCl_4 . Nach Brintzinger und Ratanarat (7) sollte die Zusammensetzung des Komplexes der Formel $\text{Co}(\text{SCN})_4$ entsprechen.

Die blauen nichtwässerigen Lösungen von CoCl_2 und $\text{Co}(\text{SCN})_2$ haben von dem Lösungsmittel abhängende Extinktionskurven (Fig. 2 Kurven 2 bis 6 und Fig. 3 Kurven 2 bis 6), ein Zeichen dafür, dass das Lösungsmittel (L) in die Koordinationszohne des Komplexes eindringt CoX_2L_2 (2).

Bei grossem Überschusse der Haloid-, bzw. der Rhodanidionen hat man nur mit dem Komplex CoX_4 zu tun. Ohne einen Überschuss der Haloid-, bzw. der Rhodanidionen werden die CoX_4 und CoX_2L_2 Komplexe sich derweise zu mehrkernigen Komplexen (mit der Bruttoformel CoX_2) vereinen, dass einzelne Haloid-, bzw. Rhodanidionen zu mehreren Kobaltoionen gehören. In wässerigen Lösungen halten wir dies wahrscheinlicher, als die wiederholt vorgeschlagene Formel $\text{Co}[\text{CoX}_4]$. Dafür spricht z. B. die Tatsache, dass 3,43 mol. CoCl_2 und 0,5 mol CoCl_2 gelöst in 5,46 mol. HCl ganz anders strukturierte Extinktionskurven haben (6 b).

In nichtwässerigen Lösungen sollten neben CoL_2X_2 auch die Komplexe CoX_4 und CoL_4 vorhanden sein (2).

Die mit 0,25 mol. CoCl_2 versetzte 2,25 mol. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung zeigt allgemein die Bezugskurve nur die Anfänge des CoCl_4 -Spektrums sind in der Umgebung von $610 \text{ m}\mu$ zu beobachten. Da die Analyse dieser Extinktionskurve in der Gegend von $200 \text{ m}\mu$ kein Bandenmaximum giebt, so konnten die von Spacu und Murgulescu (8) angenommenen Komplexe:



nicht nachgewiesen werden.

$\text{Co}(\text{SCN})_2$ gelöst in 2,0 mol. CoSO_4 zeigt eine von der Bezugskurve beträchtlich abweichende Extinktionskurve. Nach der Analyse dieser Kurve konnte das Bestehen des Komplexes $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}$, bzw. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SCN}$ nachgewiesen werden (9).

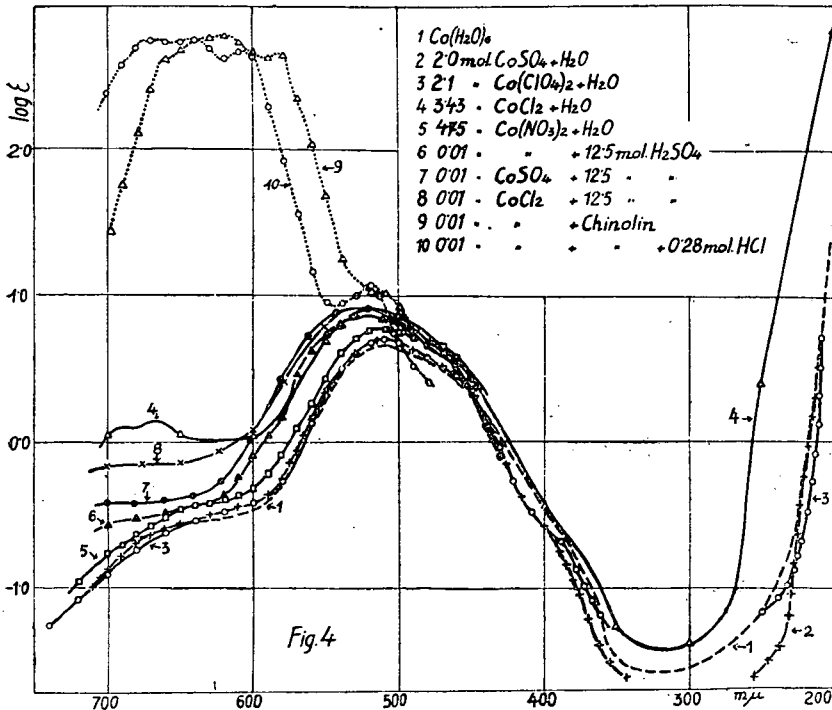
CoSO_4 gelöst in konzentrierter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ist blau gefärbt und hat eine von CoCl_4 und $\text{Co}(\text{SCN})_4$ abweichende Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 4) (10). Nach Brintzinger und Eckhardt (11) hat das Komplex die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$.

Die schwefelsaure Lösung von CoSO_4 ist purpurrot ge-

färbt und hat eine von der roten Lösungen stark abweichende Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 6). Dieses Komplex konnte die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ oder $\text{Co}(\text{SO}_4)_3$ haben.

Dehydratation und Komplexbildung.

So die Dehydratation, wie auch die Komplexbildung können Farbenänderungen verursachen. Die Zusammensetzung,



bzw. die Lichtabsorption wird aber in beiden Fällen verschieden sein. Dass zwischen Dehydratation, bzw. Komplexbildung und Farbenänderung keine einfachen Zusammenhänge bestehen, das zeigen unter anderen auch unsere folgenden Versuchsdaten.

CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und CoSO_4 werden von 12,5 mol. H_2SO_4 gleicher Weise dehydratiert, doch weisen die Extinktionskurven (Fig. 4 Kurven 6—8) der erwähnten Salzlösungen im Sichtbarem charakteristische Unterschiede auf, was nur mit der Bildung von verschiedenen Komplexen erklärt werden

kann. Die Zusammensetzung dieser Komplexe ist aber einstweilen nicht bekannt.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 14,5 mol. HNO_3 , CoCl_2 in 12,4 mol. HCl und CoSO_4 in 17,8 mol. H_2SO_4 zeigen ganz andere Extinktionskurven (Fig. 1. Kurven 6, 2 und 5). So folgt der Dehydratation in HCl und H_2SO_4 eine Komplexbildung (CoCl_4 und $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ oder $\text{Co}(\text{SO}_4)_3$). Der Nachweis des Bestehens des Komplexes $\text{Co}(\text{NO}_3)_4$ bedarf noch weitere Untersuchungen.

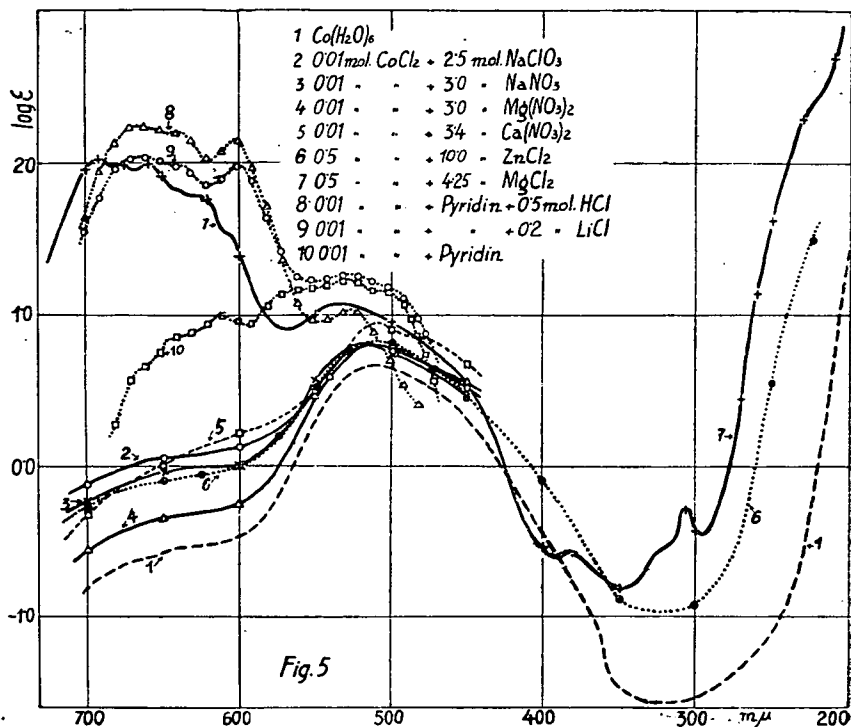


Fig. 5

Die Extinktionskurven der rot gefärbten konzentrierten $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ -, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - und CoSO_4 -Lösungen weichen von dem Bezugsspektrum kaum ab (Fig. 4 Kurven 3, 5 und 2). Bei konzentrierter CoCl_2 -Lösung findet man dagegen die Anfänge des CoCl_4 Spektrums (Fig. 4 Kurve 4). CoCl_2 gelöst in konzentrierter NaNO_3 -, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - und NaClO_3 -, weiterhin in 12, 5 mol. H_2SO_4 -Lösung, im Sichtbaren gibt die charakteristischen Banden von CoCl_4 (Fig. 5 Kurven 2—5 und Fig. 4 Kurve 8). In konzentrierten MgCl_2 - und ZnCl_2 -Lösungen gibt CoCl_2

ganz verschiedene Extinktionskurven (Fig. 5 Kurven 6 und 7). In LiCl-, NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Lösungen erhält man ähnliche Extinktionskurven, als in HCl-Lösungen. Man kann aber keine solche Konzentrationen der genannten Salze finden, bei welchen die gleiche Extinktionskurve auftritt, wie in HCl-Lösungen (6 b).

CoCl₂, Co(ClO₄)₂, Co(NO₃)₂ und Co(SCN)₂ gelöst in 98 % -en Methylalkohol geben verschiedene Extinktionskurven (Fig. 2 Kurve 5, Fig. 3 Kurven 7, 8 und 5). Die Ursache dessen, ist, dass bei CoCl₂ und Co(SCN)₂ die Solvation und Komplexbildung miteinander verknüpft sind, bei Co(ClO₄)₂ und Co(NO₃)₂ wird dagegen die Solvation (CoL₆, bzw. CoL₄ von der Komplexbildung (CoL₄X₂, bzw. CoL₂X₂) kaum befolgt.

All die angeführten Versuchsdaten sprechen dafür, dass in den genannten Salz-, Säure- und Nichtelektrolytlösungen die Dehydratation und Komplexbildung in verschiedenem Maasse nebeneinander vor sich gehen und zu Komplexen von verschiedener Zusammensetzung führen. Weder die Konzentration, noch die Zusammensetzung derselben ist bekannt. Die Extinktionskurven der einzelnen Komplexe werden noch von dem Lösungsmittel in verschiedener Weise beeinflusst. So können die Grenzkurven der einzelnen Komplexe nach der Analyse der gemessenen Extinktionskurven nicht ermittelt werden.

Farbwechsel und Koordinationszahländerung.

Hantzsch (12) hat die Extinktionskurve von CoCl₂ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, in Chlorid- und Salzsäurelösungen halb quantitativ aufgenommen. Die feineren Unterschiede der Extinktionskurven hat er für unwesentlich gehalten und angenommen, dass alle blau gefärbten Lösungen von CoCl₂ das Komplex CoL₂Cl₂ enthalten. Die Versuchsdaten von Gröh (4, 13) beachtet hat Hantzsch (14) später zugelassen, dass im Überschusse von Chlorionen das Komplex CoCl₄ anwesend sein kann.

Rhode und Vogt (15) haben die Extinktionskurve von CoCl₂ in Pyridin zwischen den Temperaturen -45 und 105°C im Sichtbaren sehr genau aufgenommen, und festgestellt, dass der Farbwechsel durch die Verschiebung des Gleichgewichtes:

$$[\text{CoCl}_2\text{Py}_4] (\text{rot}) = [\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Py}_2)] (\text{blau}) + 2\text{Py} \quad (3)$$

verursacht wird. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wurde die Reaktionswärme der Reaktion (3) berechnet und beinahe gleich mit dem Werte gefunden, welchen Hieber und Mühlbauer (16) kalorimetrisch für diese Reaktion erhalten haben. Damit wurde in diesem Falle der Zusammenhang zwischen Farbwechsel und Koordinationszahländerung einwandfrei bewiesen.

Brode (17) hat die Extinktionskurven von CoCl_2 , CoBr_2 und CoJ_2 in den konzentrierten Lösungen der entsprechenden Haloidsäuren, weiterhin die Absorptionsspektren der Verbindungen CoPyX_2 , bzw. $(\text{HPy})_2\text{CoCl}_4$ in Aethylalkohol, Chloroform, Pyridin und Chinolin als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur zwischen 550 und 800 $m\mu$ sehr genau aufgenommen. Die von Brode gemessenen Absorptionskurven von CoCl_2Py_2 , bzw. von CoCl_2 gelöst in Pyridin, Chinolin oder Chloroform sind beinahe gleich und sehr ähnlich diesem, welches Rohde und Vogt (15) bei 105°C für die blaue pyridinische Lösung erhalten haben. Abweichend ist das Absorptionsspektrum von CoCl_2Py_2 in Aethylalkohol. Diese ist wieder ähnlich diesem, welches Gróh und Schmidt (18) für CoCl_2 gelöst in Aethyl-, bzw. Propylalkohol erhalten haben.

All diese Extinktionskurven weichen aber beträchtlich von diesen ab, welche Brode für die Verbindung $(\text{HPy})_2\text{CoCl}_4$ in Aethylalkohol, Pyridin und Chinolin, bzw. für CoCl_2 gelöst in konzentrierter Salzsäure, weiterhin welche Gróh für CoCl_2 gelöst in chloridhaltigem Propylalkohol oder Chloroform erhalten haben.

Wie aus den Versuchsdaten von Gróh (4, 13, 18) und von Brode (17) herauszulesen ist, erhält man in den Lösungen der Kobaltohaloide zwei verschiedene Typen der Extinktionskurven mit einer breiten zusammengesetzten Bande in der Nähe von 610 und 680 $m\mu$. Die erste Type der Extinktionskurven erhält man in organischen Lösungsmitteln, die zweite in wässerigen, bzw. in nichtwässerigen Lösungen beim Überschusse der Haloidionen. Die letztgenannte Extinktionskurve sollte nach Gróh und Brode dem Komplex CoCl_4 zugehören. Rohde und Vogt haben wieder bei -47, bzw. 105°C die Extinktionskurven der Komplexe CoPy_4Cl_2 , bzw. CoPy_2Cl_2 gemessen.

Nach Extinktions-, Leitfähigkeits-, Überführungszahl- und

Molekulargewichtsmessungen konnte Dirking (2) nachweisen, dass die erste Type der Extinktionskurven den Komplexentyp CoL_2X_2 zugehört, die zweite der Verbindung CoX_4 . In wässrigen Lösungen konnte das nullwertige Komplex CoL_2X_2 von Hantzsch (12, 14) nicht nachgewiesen werden.

An Hand seines reichen Versuchsmaterials macht Dirking die Verallgemeinerung, dass der Farbwechsel von Rot auf Blau mit dem Wechsel der Koordinationszahl von sechs auf vier verbunden ist. Dies wird in der Mehrzahl der bis jetzt untersuchten Fälle wohl zustimmen (2, 4, 7, 12, 13, 14, 15, 17, 18), doch können wir dieser steifen Einteilung aus später ersichtlichen Gründen nicht ganz beistimmen.

Nach den Versuchsdaten von Gróh (4, 13, 18) Brode (17) Dirking (2) und nach eigenen Messungen (Fig. 2 und 3 Kurven 2—6 und 2—6) ist die Extinktionskurve des nullwertigen Komplexes (CoL_2X_2) wegen des Eindringens der Lösungsmittelmoleküle in die Koordinationszöhne der Komplexes von dem Lösungsmittel abhängig. In Gegenwart von überschüssigen Haloidionen ändert sich die Extinktionskurve einer nichtwässrigen Lösung beim Erhöhen der Haloidionenkonzentration solange, bis die Umwandlung $\text{CoL}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{CoX}_4$ sich vollzogen hat (2, 19) d. h. bis man die Grenzkurve der Verbindung CoX_4 erhalten hat. Nach Dirking sollte die Extinktionskurve des Komplexes CoX_4 von dem Lösungsmittel unabhängig sein. Dagegen hängt nach Brode (17) bei CoCl_2 , CoBr_2 und CoI_2 in Pyridin und Chinolin die Struktur der Grenzkurve von dem Lösungsmittel ab. Auch Dirking hat bei CoCl_2 und CoBr_2 in Pyridin in Gegenwart von LiCl und LiBr eine andere Extinktionskurve erhalten, als unter gleichen Versuchsbedingungen in anderen organischen Lösungsmitteln. Dies möchte er mit dem Entstehen der Komplexe CoCl_3Py und CoBr_3Py erklären. Nach eigenen Messungen hat CoCl_2 in Pyridin und Chinolin als Lösungsmittel andere Extinktionskurven als in den übrigen untersuchten organischen Lösungsmitteln (Fig. 5 und 4 Kurven 10 und 9). Weiterhin erhält man in Gegenwart von LiCl und HCl in Pyridin und Chinolin (Fig 5 und 4 Kurven 8 und 10) eine andere Extinktionskurven als in konzentrierter Salzsäure (Fig. 1 Kurve 2) oder in anderen organischen Lösungsmitteln (Fig. 2 Kurve 4—6).

Die Wirkung des Lösungsmittels erklären zu können sind wir geneigt anzunehmen, dass in diesen Fällen, ebenso wie bei dem Komplex CoL_2X_2 die Lösungsmittelmoleküle in die Koordinationszohne des Komplexes CoX_4 eindringen CoL_2X_4 . D. h. in Pyridin und Chinolin sollte das blau gefärbte Komplex nach der Koordinationszahl sechs aufgebaut sein, ebenso wie das blaue Komplex $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$. Der Lösungsmiteleinfluss könnte wohl mit dem Entstehen der Komplexe CoBr_3Py und CoCl_3Py erklärt werden (2). Aus Symmetriegründen und aus dem Umstande, dass die Verbindung CoX_4Py_2 in reinem Zustande isoliert werden konnten (20) halten wir unsere Annahme wahrscheinlicher, als die von Dirking.

Bei den Komplexen CoX_4 und CoL_2X_2 wird die Tetraederkonfiguration vorkommen. Bei den Komplexen CoX_4L_2 werden die vier Haloidionen das Kobaltion in den Ecken eines Viereckes in dichtester Packung umgeben. Die schwächer gebundenen zwei Lösungsmittelmoleküle werden in trans Stellung in der Mitte dieses Viereckes Platz nehmen. Um dafür Beweise zu bringen sind Versuche im Gange.

Unlängst haben Meyer und Hoehne (21) einige dunkelblau gefärbte Hexahalogenosalze von der Reihe $\text{EnH}_4(\text{CoX}_6)$ beschrieben ($\text{En} = \text{Aethylendiamin}$). Die gleich aufgebauten Komplexe hat Dubsky (22) mit Piperazin hergestellt. Gegö (23) hat wieder in der roten Lösung von CoCl_2 nach der Dialysenmethode die Verbindung $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}$ nachweisen können. So ist die Annahme, dass alle rot, bzw. blau gefärbten Kobaltverbindungen nach der Koordinationszahl sechs, bzw. vier aufgebaut sind von der Hand zu weisen.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ und CoSO_4 in konzentrierten Lösungen von verschiedenen Säuren und Neutralsalzen, weiterhin von wasserfreiem CoCl_2 und $\text{Co}(\text{SCN})_2$ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 750 $\text{m}\mu$ gemessen. Die von der Konzentration unabhängige Extinktionskurve von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ diente als Bezugskurve.

An Hand dieses Versuchsmaterials konnten folgenden Feststellungen gemacht werden:

Beim grossem Überschusse von Kobaltoionen entsteht das Komplex $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}$ oder $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{SCN}$.

Bei grossem Überschusse von Chlorid-, Rhodanid-, Thio-sulfat- und Sulfationen bilden sich die Komplexe: CoCl_4 , $\text{Co}(\text{SCN})_4$, $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ und $\text{Co}(\text{SO}_4)_3$ oder $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$.

In wasserfreiem Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Glycerin, Pyridin und Chinolin bestehen die Komplexe CoL_2X_2 . Hier bedeuten X die Cl- und SCN-Ionen, L die Lösungsmittelmoleküle.

Bei Überschusse der Chlorionen entstehen in wasserfreiem Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol die Komplexe CoCl_4 , in Pyridin und Chinolin die Verbindungen CoL_4Cl_2 .

Es wird darauf hingewiesen, dass die Verallgemeinerung laut welcher die nach der Koordinationszahl sechs, bzw. vier aufgebauten Kobaltokomplexe rot, bzw. blau gefärbt sind, nicht zulässig ist.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die materielle Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged Juni 1939.

Schrifttum.

1. Gmelin-Kraut: Handb. anorg. Chem. 8. Aufl. Akad. Verlagsg. Berlin System No 58 (1932) 499.
2. H. Dirking: Z. anorg. allg. Chem. 223 (1937) 321.
3. Á. v. Kiss und M. Gerendás: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934—1935) 272. 5 (1936—1937) 153.
4. J. Gróh: Z. anorg. allg. Chem. 146 (1927) 305.
5. F. Weigert: Optische Methoden d. Chemie Akad. Verlagsg. Leipzig (1927) 212.
6. Á. v. Kiss und M. Gerendás: a. Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934—1935) 124. b. Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 117.
7. H. Brintzinger und Ch. Ratanarat: Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 106.
8. G. Spacu und J. G. Murgulescu: Z. physik. Chem. (A) 170 (1938) 289.
9. P. Csokán: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1938) 289.
10. M. Gerendás: Magy. Chem. Foly. 43 (1937) 169.
11. H. Brintzinger und W. Eckhardt: Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936) 107.

12. A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 291.
13. J. Gróh: Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 237.
14. A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 237.
15. J. Rohde und E. Vogt: Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 353.
16. W. Hiber und F. Mühlbauer: Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930) 97.
17. W. R. Brode: Journ. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2457.
18. J. Gróh und R. Schmidt: Z. anorg. allg. Chem. 162 (1927) 321.
19. M. Richter: Acta Chem. Min. Physik. Univ. Segediensis 7 (1939) 29.
20. E. G. V. Percival und W. Wardlaw: Journ. Chem. Soc. (1929) 1505; F. Reitzenstein: Liebigs Ann. Chem. 282 (1894) 275. H. Grössmann: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37 (1904) 1253.
21. J. Meyer und K. Hoehne: Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 197.
22. J. V. Dubsky: Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 197.
23. M. Gegő: Magy. Chem. Foly. 45 (1939) 1.
24. A. Hantzsch und J. Shibata: Z. anorg. allg. Chem. 73 (1912) 310.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.
Direktor: Prof. A. v. KISS.

Kapillaranalytische Studien.

Von E. A. KOCSIS und A. BAKOS.

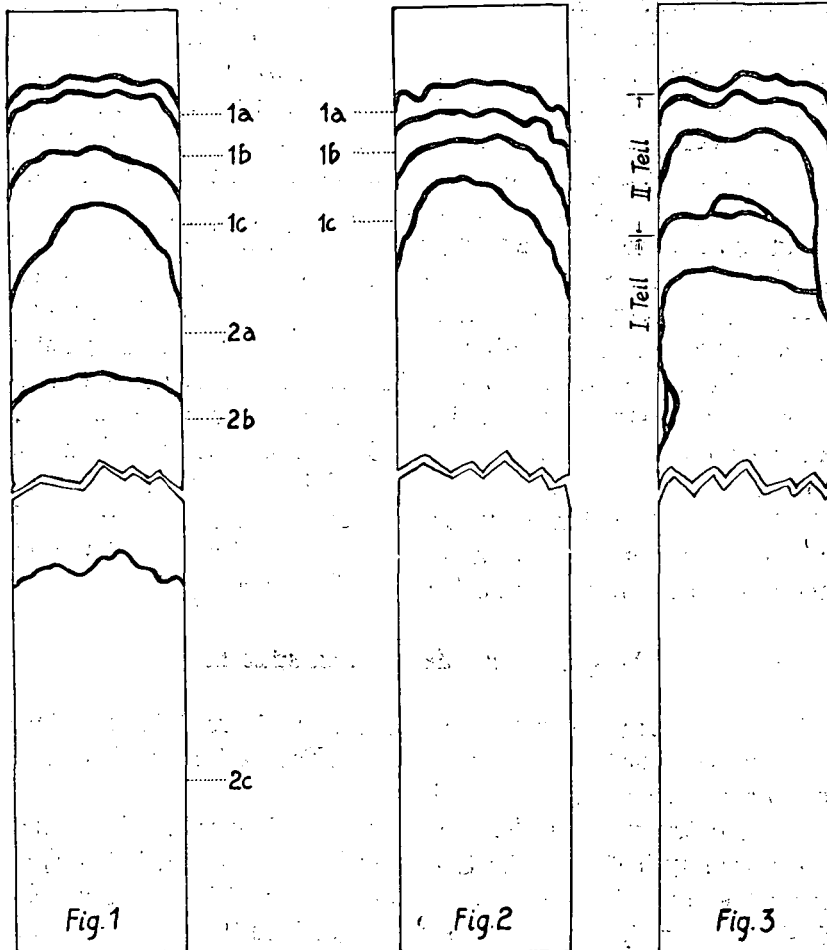
Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

So bei chemischen, wie auch bei biologischen Untersuchungen ist es wichtig, dass man über die Reinheit der benutzten Farbstoffe orientiert sei. Zum Nachweis der Verunreinigungen kann man mit Erfolg die Kapillaranalyse benutzen (1), wie dies Bugyi (2) bei den zu histologischen Arbeiten benutzten Farbstoffen unlängst gemacht hatte. Da seine Arbeitsweise in mehrerer Hinsicht fehlerhaft ist, so haben wir es für nötig gehalten diese Frage etwas eingehender zu untersuchen. Über die Resultate dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.

Arbeitsweise.

Die Lösungen wurden im Dunkel in einem geschlossenen Kasten nach den Vorschriften von Haitinger (3) bei 18–19°C und bei ca. 70% relativen Feuchtigkeitsgehalt kapillarisiert. Nach Platz (1b) und Neugebauer (1c) wurden 2 cm breite, 25 cm



lange Filterpapierstreifen von Schleicher und Schüll No 602-hart und 2 cm³ 0,01 mol. Lösungen benutzt. Die Beschreibung des Kapillarisationbildes geschieht nach Platz und Neugebauer (Fig. 1).

Es ist nicht ratsam die von Platz und Neugebauer angewandte Arbeitsweise zu verändern, da dies durch Strukturänderung des Kapillarisationsbildes leicht zu falschen Folgerungen führen kann. Zum Beweis dessen geben wir in Fig. 2 und 3 die Kapillarbilder von Orange II. an.

Fig. 2 wurde beim Einhalten der Vorschriften erhalten. Fig. 3 ist wegen Feuchtigkeitsänderung während des Kapillarisierens (hervorgerufen durch einmaliges Öffnen der Kastentüre) zweiteilig. Auch bei starker Temperaturänderung kann man zwei, oder sogar dreiteilige Bilder erhalten. All diese können nicht benutzt werden. Wird die Temperatur oder der Feuchtigkeitsgehalt des Kastens ständig stark unter bzw. ober 18° C oder 70% gehalten, so erhält man zu kurze, nicht genügend gradierte bzw. zu lange Kapillarisationsbilder. Richtig gradierte ca 15—20 cm lange Bilder erhält man mit ca 2—5 cm³ Lösung, welche innerhalb 24 Stunden vollständig aufgesaugt wird. Bei teilweiser Kapillarisierung der Lösung kann das Bild unvollständig ausfallen. Es ist ratsam die entsprechende Konzentration bei jedem Stoffe durch Vorversuche zu bestimmen. Ist man an bestimmte Konzentration gebunden, so wählt man dieser entsprechend die Dimensionen des Papierstreifens. Das Kapillarisationsgefäß sollte ca 5 cm hoch, und mit 5—6 mm breiter sein als der Papierstreifen. Bei Gefäßen anderer Form, kann der 2c Teil des Bildes ausbleiben.

Besprechung der Versuchsdaten.

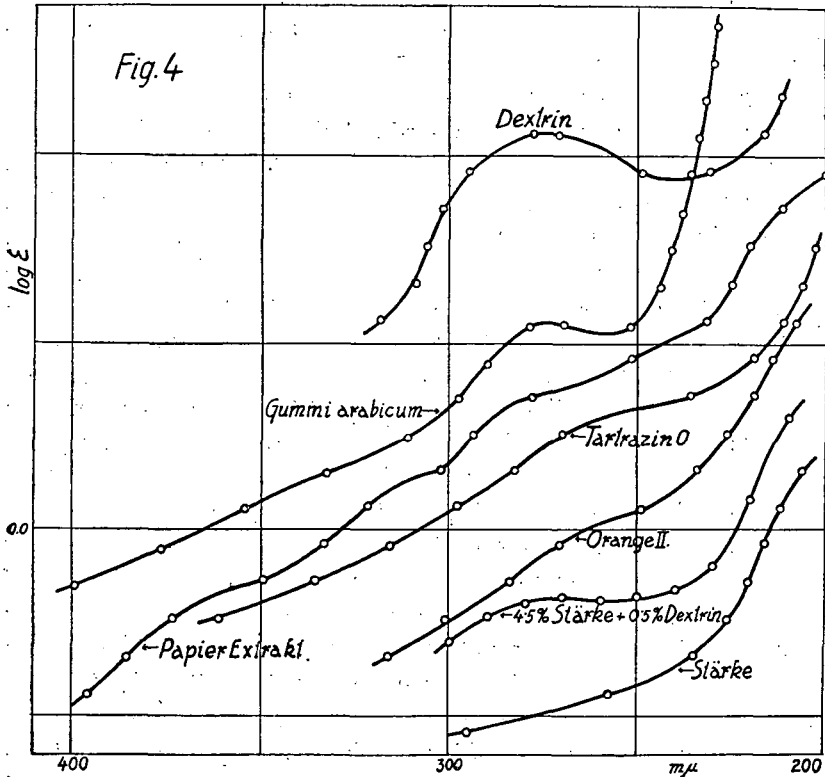
Um Raum zu sparen werden nur einige interessantere Kapillarisationsbilder beschrieben. Die Farbstoffe wurden ohne vorherige Reinigung kapillarisiert.

Azoblau von Dr. K. Hollborn und Söhne: 1a 1—2 mm breit braungelb, 1b und 1c 3—4 mm breit lebhaft grünlichblau, ganz homogen, hebt sich von dem unteren Teil scharf ab. 2a 4—5 mm breit, blau, am oberen Rand mit einem scharfen violettblauen Streifen. 2b macht ca 70% des ganzen Bildes aus, violett, hebt sich von 2a und 2c scharf ab. 2c ca. so hoch wie das Gefäß, dunkelviolett.

Orange II. von Dr. K. Hollborn und Söhne: 1a 1—2 mm breit braunlichgelb. 1b 1—2 mm breit hellorange, hebt sich von

1c scharf ab. 1c dunkelorange, hebt sich von dem unteren Teile scharf ab. Der ganze untere Teil homogen hellorange.

Tartrazin O, von I. G. Farbenindustrie: 1a 2—3 mm breit gelblichbraun. 1b 2—3 mm breit zitronengelb, hebt sich von 1c scharf ab. 1c 6—8 mm breit orange, hebt sich von 1b und von dem unteren Teil scharf ab. Der ganze untere Teil lebhaft gelb homogen.



1a stammt von irgendend einer Verunreinigung. Da dieser Teil bei allen drei Farbstoffen gleich ausfällt, kann die Verunreinigung von dem Filterpapier stammen. Um dies nachzuweisen wurde das Kapillarisationbild von zweimal destilliertem Wasser, mit gleichem Erfolg aufgenommen. Wird das Papier vor dem Kapillarisieren 24 Stunden lang ausgewaschen, fällt 1a beim Kapillarisieren weg. Diese Versuche sprechen also dafür, dass die gelbbraune 1a Schichte durch die Verunreini-

gung des Filterpapiers verursacht wird. Nach einigen Forschern (4) wird als Verunreinigung der Farbstoffe Dextrin erwähnt. 5% Dextrinlösung gibt ein ähnliches Kapillarisationsbild als destilliertes Wasser, mit dem Unterschiede, dass 1a glasig erscheint. Da bei den Kapillarisationsbildern der untersuchten Farbstoffe dieser glasige Teil fehlt, ist Dextrin als Verunreinigung von Farbstoffen sehr unwahrscheinlich.

Um die Verunreinigung zu identifizieren wurden die Extinktionskurven von Dextrin, Gummiarabikum, Stärke weiterhin eines Gemisches von 4,5% Stärke und 0,5% Dextrin und schliesslich des Extraktes der ausgeschnittenen 1a Schichten aufgenommen (Fig. 4). Wie ersichtlich zeigt die Extinktionskurve des 1a Extraktes die grösste Ähnlichkeit mit der Extinktionskurve des Gemisches von 4,5% Stärke und 0,5% Dextrin. Stärke konnte auch im Filterpapier nachgewiesen werden. Weiterhin konnten auch Spuren von Eisen nachgewiesen werden. 1a bildet also als Papierverunreinigung keinen wesentlichen Teil des Kapillarisationsbildes der Farbstoffe.

Bei Orange II. und Tartrazin O. sind die einzelnen Teile des Kapillarisationsbildes gleich getönt. Bei Azoblau weist das Bild Farbenunterschiede (violett und grünlichblau) auf, als Zeichen der Verunreinigung des Farbstoffes.

Die einzelnen Teile des Kapillarisationsbildes wurden mit einer Schere auseinandergeschnitten und durch Auslaugen mit destilliertem Wasser ihre Extinktionskurve aufgenommen. Bei Orange II. und Tartrazin O. zeigen die Extinktionskurven der einzelnen Schichten angenähert den gleichen Verlauf und auch die Lage der Maxima ist angenähert gleich (Tabelle 1.). Bei Azoblau sind die Extinktionskurven der grünlichblauen 1b und 1c bzw. der violetten 2b und 2c Teile einander zwar sehr ähnlich, weichen aber voneinander doch ab (Tabelle 1.). So sind die spektroskopischen Daten in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Kapillaranalyse d. h. Orange II. und Tartrazin O. haben sich nach beiden Methoden als rein, Azoblau dagegen als verunreinigt erwiesen. Den letztgenannten Farbstoff (ein gleiches Präparat) hat Bugyi mit seiner Methode als rein gefunden.

Werden bei Orange II. und Tartrazin O. die aus den einzelnen Schichten ausgelaugten Farbstoffe nochmals kapillari-

Tabelle 1:

		λ_1 max.	$\log \epsilon_1$ max.	λ_2 max.	$\log \epsilon_2$ max.
Orange II.	1b Teil:	260	0.334	307	0.160
	1c "	260	0.601	307	0.460
	2c "	260	0.500	307	0.400
Tartrazin O.	1b "	258	0.541-1		
	1c "	258	0.519-1		
	2c "	258	0.110		
Azoblau	1b "	230	0.940-1	280	0.501-1
	1c "	230	0.752-1	284	0.480-1
	2b "	243	0.881-1	308	0.592-1
	2c "	241	0.081	300	0.801-1

siert, so erhält man ein gleich strukturiertes Kapillarisationssbild, wie bei der ersten Kapillarisation des betreffenden Farbstoffes. Eine einwandfreie Erklärung dafür steht noch aus. Es wird wahrscheinlich von der Polymerisation des Farbstoffes herrühren. In dieser Richtung sind noch Versuche im Gange. Nach Abschluss dieser Arbeit möchten wir noch auf diese Frage zurückkommen.

Zusammenfassend kann man nun feststellen, dass man aus dem Erscheinen grundsätzlich verschiedener Farben im Kapillarbild auf die Verunreinigung des Farbstoffes schliessen kann, wenn man bei der Beurteilung des Kapillarbildes den durch das Filterpapier verursachten 1a Teil, weiterhin auch die Polymerisationsmöglichkeit des Farbstoffes in Betracht zieht. Mit Hilfe einer einfachen Kapillaranalyse kann man selbstredend nicht feststellen um welche verunreinigende Substanz es sich handelt. Zur Beantwortung dieser Frage sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Szeged Juni 1939.

Literatur.

1. a) F. Goppelsroeder, Über Capillaranalyse 1889. b) H. Platz, Über Kapillaranalyse 1922. c) H. Neugebauer, Die Kapillar-Lumineszenzanalyse im pharmazeutischen Laboratorium 1933. d) P. W. Danckwortf, Lumineszenz-Analyse 3 Aufl. 1934. e) M. Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie 1937.
2. B. Bugyi, Z. wiss. Mikroskopie u. mikroskopische Technik 55. (1938) 198.
3. M. Haitinger, Mikrochemie 11. (1932) 429.
4. P. Mayer, Z. wiss. Mikroskopie u. mikroskopische Technik 34. (1917/18) 305.

Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Extinktionskurve des 1-2, 5-6 Dibenzanthracens.

Von I. HEGEDÜS und M. RICHTER.

Mit einer Figur im Text.

Einleitung.

Die in idealem Gaszustand gemessene Extinktionskurve eines neutralen Moleküls wird bei höherem Druck, noch eher in flüssigem Zustand durch zwischenmolekulare Kräfte geändert (1). Der Lösungsmiteleinfluss wurde von Scheibe (1, 2) eingehend untersucht. Haben so das Lösungsmittel, wie auch das gelöste Molekül ein Dipolmoment, so werden die Banden der in idealem Gaszustande aufgenommenen Extinktionskurven verschoben, bzw. verwischt. Sonst ist der Lösungsmiteleinfluss schwach. Die Bandenverschiebung ist allgemein proportional mit dem Dipolmoment des Lösungsmittels, hängt aber spezifisch von der Konfiguration des gelösten Moleküls ab. Scheibe und Lederle (3) haben diese Wirkungen mit einer theoretisch begründeten Gleichung in Rechnung getragen (4). Die bei dipollosen Molekülen erhaltenen Versuchsdaten (5) haben die Folgerungen von Scheibe nicht bestätigt. Um dieser Frage näher zu kommen, wurde der Einfluss von Hexan, Aethyl-, Propyl-, Butylalkohol, Aethylacetat, Eisessig, Benzol, Tetrachlormethan und Pyridin als Lösungsmittel auf die Extinktionskurve des dipollosen 1-2, 5-6 Dibenzanthracens untersucht. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.

Die experimentelle Einrichtung.

Die experimentelle Einrichtung und Messmethode betreffend verweisen wir auf frühere Arbeiten (6). Die Extinktionskurven wurden mit dem Quarzprisma eines Spektrographen

mitteln störte wieder die starke Eigenabsorption des Lösungsmittels. Die Bande bei 363,5 $m\mu$ ist in Butylalkohol,

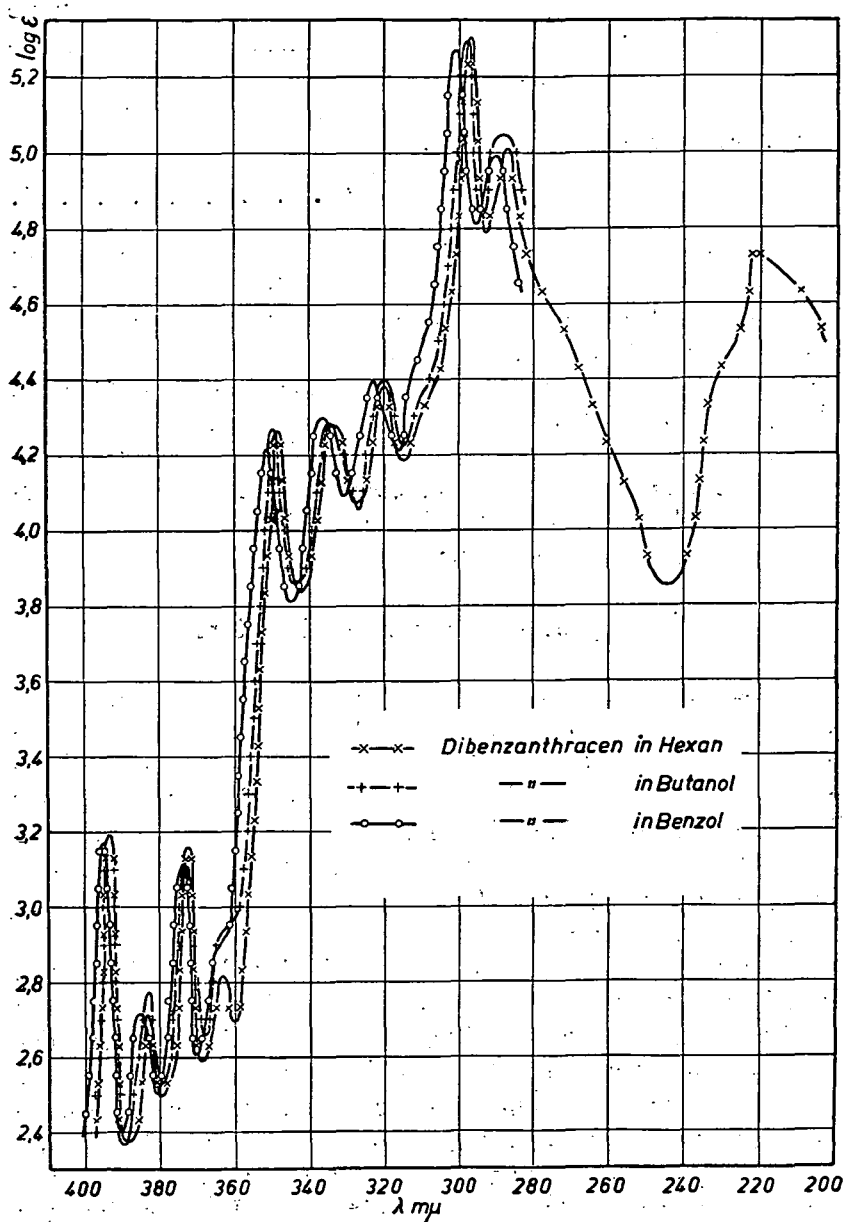


Fig. 1.

Tabelle I.

1.	393,5	383,5	372,5	364,0	349,0	334,0	319,5	296,5	287,0	220,0
	3,18	2,74	3,14	2,82	4,26	4,28	4,38	5,30	5,02	4,74
2.	393,8	383,5	373,0	364,0	349,0	334,0	319,5	296,5	286,0	—
	3,16	2,73	3,14	2,84	4,24	4,26	4,36	5,24	4,96	—
3.	393,5	383,0	372,5	363,5	349,0	334,0	319,5	297,0	287,0	—
	3,18	2,76	3,12	2,96	4,24	4,28	4,36	5,26	4,98	—
4.	393,5	383,2	373,0	364,0	349,0	334,0	319,0	297,0	287,0	—
	3,16	2,74	3,14	2,95	4,26	4,24	4,36	5,30	5,05	—
5.	393,5	383,8	372,5	363,0	349,0	333,5	319,0	297,0	287,0	—
	3,17	2,72	3,10	2,90	4,28	4,28	4,38	5,20	4,90	—
6.	394,2	383,8	373,8	—	350,0	334,8	320,5	297,5	288,0	—
	3,17	2,77	3,10	—	4,27	4,28	4,38	5,30	5,07	—
7.	395,5	385,8	374,8	—	352,0	337,0	323,0	301,0	290,0	—
	3,17	2,78	3,12	—	4,24	4,28	4,40	5,06	4,92	—
8.	395,5	385,8	375,0	—	352,0	337,0	323,5	301,0	290,0	—
	3,16	2,72	3,12	—	4,23	4,29	4,40	5,26	4,98	—
9.	396,0	383,5	375,0	—	353,5	336,5	325,2	300,0	—	—
	3,18	2,74	3,12	—	4,24	4,27	4,37	5,16	—	—

1. Hexan, 2. Eisessig, 3. Aethylacetat, 4. Aethanol, 5. Propanol 6. Butanol, 7. Tetrachlormethan, 8. Benzol, 9. Pyridin, als Lösungsmittel.

Erste Reihe: λ in $m\mu$, zweite Reihe: $\log \epsilon$.

Tetrachlormethan, Benzol und Pyridin wegen Verschmelzung mit der Nachbarbande kaum zu beobachten. Die Maxima der Extinktionskurven haben die gleiche Lage in Hexan, Aethyl- und Propylalkohol, Eisessig und Aethylacetat. In Butylalkohol, bzw. in Pyridin, Benzol und Tetrachlormethan wird die ganze Kurve mit cca. 10, bzw. 30 Å nach rot verschoben. Die Verschiebung ist zwischen 290—340 $m\mu$ grösser, als dieselbe zwischen 360—450 $m\mu$, die erwähnten Verschiebungswerte sind also nur Mittelwerte. Die Änderung der relativen Lage, bzw. der Breite der Bande überschreitet kaum die Versuchsfehler (2—4 %). Unlängst hat Seshnan (7) unter anderen auch die Extinktionskurve des Dibenzanthracens ausgemessen. Leider ist uns seine Arbeit nur in Referat bekannt (7a). In allen Lösungen, CCl_4 ausgenommen, fluoresziert das Dibenzanthracen — im filtrierte ultravioletten Licht einer Haitingerlampe (8) qualitativ beobachtet — mit heller violetter Farbe.

Über dem Lösungsmiteleinfluss.

Im Sinne der älteren Theorien entsprechen die Bänder der Extinktionskurve den Elektronenübergängen des Diben-zanthracens. Dafür spricht z. B. die starke Eigenfluoreszenz. Die Bande bei $220\text{ m}\mu$ kann einer Prädissoziation auch entsprechen (9). Die Unempfindlichkeit der Extinktionskurve gegenüber Dipolmomentdifferenzen des Lösungsmittels (10) (Tab. 2) spricht für einen dipollosen (2) Aufbau des Diben-zanthracen-Moleküls.

Die feine Struktur der Extinktionskurve sollte sich nach Seshnan (7) mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ändern. Nach unseren Versuchsdaten besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (10) (Tabelle 2) und Lage der Maxima.

Tabelle 2.

Lösungsmittel	Dipolmoment	Dielektrizitätskonstant
Hexan	O	1,85
Eisessig	$1,40 \cdot 10^{-18}$	9,7
Aethylacetat	$1,81 \cdot 10^{-18}$	6,11
Aethanol	$1,70 \cdot 10^{-18}$	26,8
Propanol	$1,66 \cdot 10^{-18}$	22,5
Butanol	$1,65 \cdot 10^{-18}$	19,2
Tetrachlormethan	O	2,25
Benzol	O	2,29
Pyridin	$2,23 \cdot 10^{-18}$	12,4

Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen kann der Lösungsmiteleinfluss durch gegenseitige Orientierung der Moleküle des Lösungsmittels, bzw. des gelösten Stoffes verursacht werden (11). Dies ist wieder abhängig von der Grösse, bzw. von der Asymmetrie der Polarisierbarkeit derselben (12). Nach der Theorie von Silberstein (13) ist die Polarisierbarkeit des Diben-zanthracens stark asymmetrisch. Polarisierend können die wellenmechanischen Dispersionskräfte wirken (14).

Die Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem gibt die Formel an (15):

$$P = \frac{\sqrt{\gamma_1^3 \gamma_2^3 m_1 m_2}}{r_1^3 r_2^3} \dots \dots \dots 2.$$

Hier bedeuten γ_1 , r_1 und m_1 , bzw. γ_2 , r_2 und m_2 die Polarisier-

Tabelle 3.

Lösungsmittel	r Angström	m	R _D	P'	$\Delta \lambda$ — Mittelwert
Pyridin	2,88	30	24,07	1,065	30 A°
Aethanol	2,11	20	12,78	1,522	0 "
Benzol	2,52	30	26,18	1,689	30 "
Aethylacetat	2,26	36	22,25	2,174	0 "
Propanol	2,46	26	17,52	2,819	0 "
Butanol	2,46	32	22,13	3,741	10 "

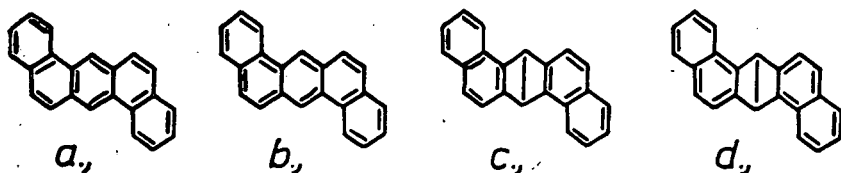
Tabelle 4.

Lösungsmittel	20 n _D	$\frac{n^2 + 2}{3}$	$\Delta \lambda$ — Mittelwert
Aethanol	1,362	1,285	0 A°
Eisessig	1,372	1,294	0 "
Aethylacetat	1,373	1,295	0 "
Hexan	1,375	1,297	0 "
Propanol	1,385	1,306	0 "
Butanol	1,399	1,319	10 "
Tetrachlormethan	1,461	1,378	30 "
Benzol	1,501	1,418	30 "
Pyridin	1,509	1,426	30 "

In solchen Lösungsmitteln werden die gelösten unpolaren Moleküle nur bei grösserer Konzentration derselben deformiert, d. h. wenn das Orientierungsgleichgewicht der Lösungsmittelmoleküle durch den gelösten Stoff sterisch gestört wird.

Nach den neuesten Theorien können die Lösungsmiteleinflüsse folgender Weise gedeutet werden.

Auf Grund der Kekulé'schen Formulierung aromatischer Systeme kann das 1-2, 5-6. Dibenzanthracen in vier Formen geschrieben werden:



Der Energiegehalt all dieser Gebilde (Formel a--d) grösser, als der der sogenannten „mesomeren“ Form (Formel m) (19). Im Grundzustand verteilen sich die mit π bezeichneten π Elektronen gleichmässig in dem ganzen Molekül. Bei der Anregung der π Elektronen entstehen verschiedene „elektromere“ Modifi-

An Hand dieses Versuchsmaterials wurde gezeigt, dass die Änderungen der Extinktionskurve nicht parallel mit der Assoziation des Lösungsmittels gehen.

Die Rotverschiebung der ganzen Extinktionskurve ist angenähert proportional mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels.

Die beobachteten Änderungen der Extinktionskurve können durch innere Feldwirkungen des Lösungsmittels verursacht werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Einen Teil der Extinktionskurven hat Richter für andere Zwecke auf Bitte des Herrn Prof. Purjesz aufgenommen. Als eine Fortsetzung dieser Arbeit ist der vorstehende Artikel entstanden. Wir danken herzlich Herrn Prof. Purjesz für die Überlassung des Präparates. Herrn Prof. Kiss danken wir für die Überlassung der Mittel seines Institutes und für sein reges Interesse an dieser Arbeit.

Szeged, Juni 1939.

Literatur.

1. J. Stark: Verh. Deutsch. Phys. Ges. 8 (1906) 109; G. Scheibe und W. Frömmel: Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten, Hand- u. Jahrb. chem. Physik Bd. 9/IV. Akad. Verlagsg. Leipzig (1937) 174—181.
2. G. Scheibe: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 57 (1924) 1330, 58 (1925) 586, 59 (1926) 1321, 2617, 60 (1927) 1406; Z. Elektrochem. 34 (1928) 497; H. Mohler: Lösungsspektren, G. Fischer, Jena (1937) 13, 17—19.
3. G. Scheibe und E. Lederle: Z. physik. Chem. (B) 6 (1929) 247.
4. K. L. Wolf: Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 39; K. L. Wolf und W. Herold: Z. physik. Chem. (B) 13 (1931) 201; E. Wolf: Z. physik. Chem. (B) 17 (1932) 46.
5. B. Briegleb: Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 97; K. Lauer und M. Horio: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 69 (1936) 130; K. S. Seshnan: Proc. Ind. Acad. Sci. (A) 3 (1936) 148; Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 689.
6. Kiss Á. und Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934—1935) 272, 5 (1936—1937) 153.
7. K. S. Seshnan: Proc. Ind. Acad. Sci. (A) 3 (1936) 148.
- 7^a. Chem. Abstr. 30 (1936) 4089, Chem. Zentr. 107 (1936, II) 3290.
8. M. Haitinger: Pharm. Monatsh. 12 (1931) 80; Mikrochemie 9 (1931) 430; Min. Petrograph. Mitt. 45 (1934) 463.
9. K. F. Bonhoeffer und P. Hartek: Grundlagen der Photochemie. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1933) 51, 169.

10. Landolt-Börnstein-Roth: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. J. Springer, Berlin (1936) Hw. I., II., III. Eg. Bd.
11. G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Samml. chem. chem.-tech. Vorträge, Heft 37, F. Enke, Stuttgart (1937) 50, 152—157.
12. G. Briegleb: Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 249.
13. L. Silberstein: Philos. Mag. (6) 33 (1917) 92, 215, 521; R. Kreman und M. Pestemer: Zusammenhänge zwischen phys. Eigenschaften u. chem. Konstitution. Wiss. Forschungsberichte Bd. 41 Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1937) 93—95.
14. O. Fuchs und K. L. Wolf: Dielektrische Polarisation, Hand- u. Jarh. chem. Physik Bd. 6/I. Akad. Verlags. Ges. Leipzig (1935) 417.
15. G. Berger: Z. physik. Chem. (B) 28 (1934) 95.
16. P. P. Kosakewitsch und E. S. Uschakowa: Z. physik. Chem. (A) 157 (1931) 188.
17. G. Kortüm: Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 1.
18. R. Suhrmann und F. Breyer: Z. physik. Chem. (B) 29 (1932) 17, 23 (1933) 193.
19. B. Eistert: Angew. Chem. 52 (1939) 353.
20. B. Eistert: Tautomerie u. Mesomerie, Samml. chem. chem. techn. Vorträge Heft 40 F. Enke Stuttgart (1938) 76, 173—179.
21. W. Kuhn und K. Freudenberg: Drehung d. Polarisationsebene d. Lichtes, Hand- u. Jarhb. chem. Physik 8/III. Akad. Verlagsg. Leipzig (1936) 24; P. K. Seshnan: Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 689.

A Magyar Kir. Ferencz József Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegyteni Intézete, Szeged.

Igazgató: DR. KISS ÁRPÁD ny. r. tanár.

Azofestékek elnyelési színeképéről.

Irta: BAKOS ANNA.

Bevezetés.

Az azofestékek elnyelési színeképe és szerkezete közötti összefüggésre vonatkozólag több dolgozat található az irodalomban (1—9). Az elnyelési színekép szerkezete és az abszorbeáló chromophorok összetétele közötti összefüggést több azofestéknél tisztázták (3, 10).

Kísérleteim eredeti célja annak az eldöntése volt, hogy

festékek elegyei oldatban hatnak-e egymásra és ennek megfelelően az elegyoldatok színekében lényeges változások lépnek-e fel, vagy a kapott színek egyszerűen az egyes festékek színekéből tevődik össze. A használandó festékek színekének meghatározása alkalmával azok szennyezetteknek látszottak. Így azok tisztítása és az esetleges szennyezések megállapítása volt első feladatomban. Ezzel kapcsolatban több olyan érdekes jelenség adódott, amelyek felderítése vizsgálataimat más irányba terelte. Dolgozatomban néhány savanyú azofestéknek (methyloorange, congovörös, benzopurpurin 4B, tartrazin O, orange II, azókék és diamintisztakék) tisztítását, a tisztítás és a capillar analysisnél nyert egyes termékeknek vizes, savas és lúgos közegben kapott elnyelési görbéit adom meg.

Kísérleti eljárás mód.

A kereskedelmi azofestékeket (I. G. Farbenindustrie és Dr. Grüblers Chem. Lab. Hollborn und Söhne) Kortüm szerint (9) tisztítottam. Az elnyelési görbéket 200 és 400 $m\mu$ között a Zeiss-féle „Spektrograph für Chemiker“ jelzésű készülék kvarzprizmájával, 400 és 480 $m\mu$ között Rutherford prizmával, 480 és 700 $m\mu$ között a Schmidt és Haensch-féle König-Martens spektralphotometerrel vettem fel. A kísérleti eljárás mód részleteit illetőleg korábbi dolgozatokra utalok (11, 12).

A molaris extinctio (ϵ) értékét egy adott (λ) hullámhossz mellett a Beer-Lambert törvény adja:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d; \quad \epsilon = \log \frac{I_0}{I} \cdot \frac{1}{c \cdot d} \cdot \dots \cdot 1.$$

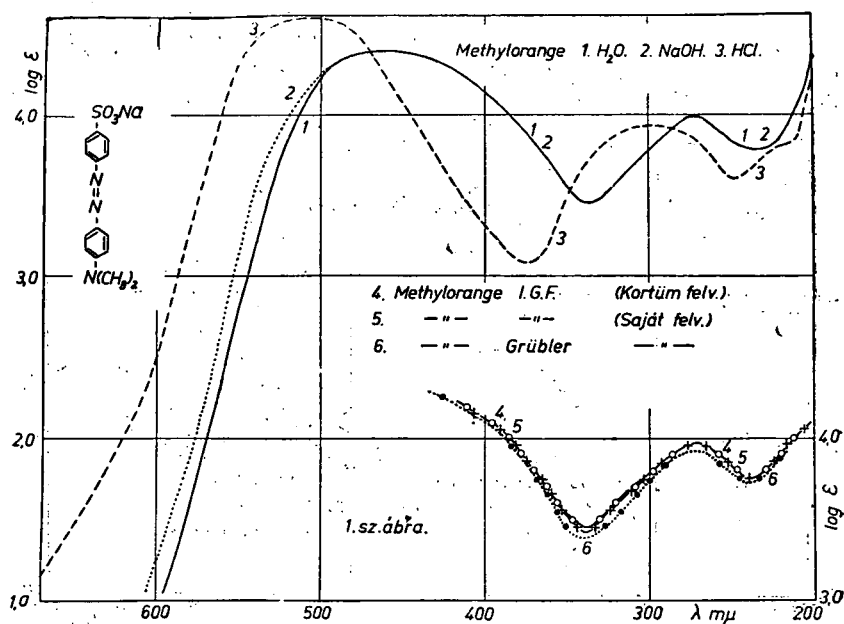
ahol (E) az oldat extinctiója, (I_0) illetve (I) a gyengítetlen, illetve gyengített fény intenzitása, (c) a fényt elnyelő oldott anyag molaris koncentrációja, (d) az átvilágított oldat rétegvastagsága cm-ben. A festék koncentrációja 0,0001 mol, míg a sav, illetőleg lúg koncentrációja állandóan 0,005 mol volt.

Az elnyelési görbék ismertetése.

Methyloorange monoazofesték és indicator. Lúgos oldatban Kortüm (9), lúgos és savas oldatban Thiel és Peter (13) vették fel az elnyelési színekét. Adataik a kísérleti hibák ha-

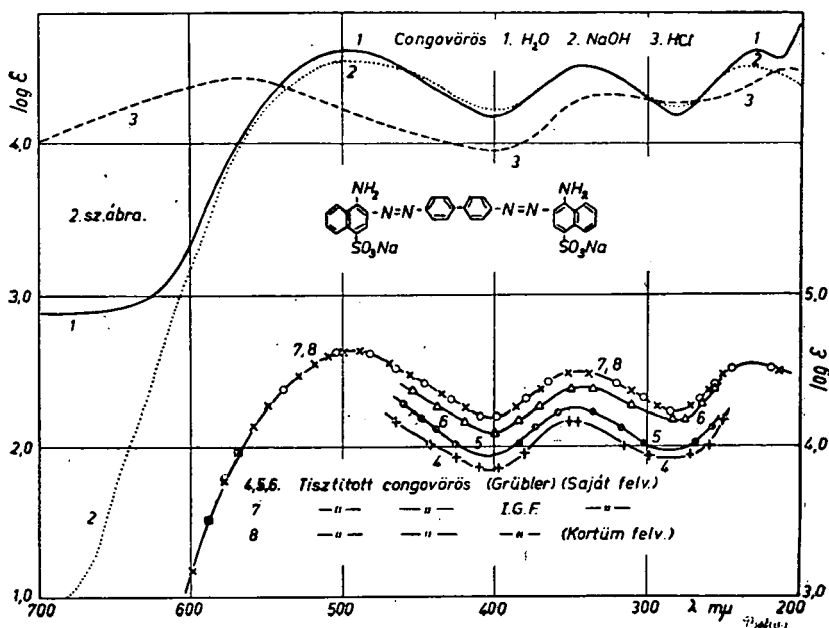
tárain belül megegyeznek saját eredményeimmel. A lugos és vizes oldat elnyelési színekében 273 és 460 $m\mu$ -nál egy-egy maximum, míg 210 $m\mu$ körül egy felszálló ág van (1 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). A két görbe 500 $m\mu$ -ig együtt fut. A savas oldat elnyelési görbéje erősen a vörös felé tolódott el, 298 és 510 $m\mu$ -nál két éles, 220 $m\mu$ -nál pedig egy elmosódott maximum van (1 sz. ábra 3 sz. görbe).

Congovörös. Lúgban vörös, savban kék színű bisazofes-



ték. Kortüm (9) által megadott elnyelési színekkel eredményeim jól egyeznek. 250 $m\mu$ -tól kezdve Kortümnék nincsenek adatai. A vizes és a lugos oldat elnyelési görbéjében 230, 344 és 500 $m\mu$ -nál három széles sáv van. Lugos oldatnál a 230 $m\mu$ -os sáv elmosódott. 344 $m\mu$ -nál a vizes és a lugos oldat sávjai egymással összeesnek, 500 $m\mu$ -nál csak (ϵ) értékében van eltérés (2 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). A savas oldat elnyelési színe lényegesen eltér az előző két görbétől, (ϵ) értékei csökkennek, a sávok feltűnően elmosódnak. Az ultraibolyában lévő sáv a rövid hullámok, míg a láthatóban lévő a vörös felé tolódik el. A 326 $m\mu$ -nál fekvő sáv helyzete lényegesen nem változik (2 sz. ábra 3 sz. görbe).

Benzopurpurin 4B. Lúgban vörös, savban kék színű indicatorszerű biszazofesték. Az ultraibolya területen Kortüm (9) vette fel a festék elnyelési görbáját. Adataival méréseim jól egyeznek. A vizes és lugos oldat elnyelési szinképében 230, 335 és 500 $m\mu$ -nál három sáv van. A 230 $m\mu$ -nál fekvő sáv lugos oldatban elmosódik. 335 és 500 $m\mu$ -nál a vizes és lugos oldat sávjai közel egyeznek, csupán extinció értékekben vannak nagyobb eltérések (3 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). A savban

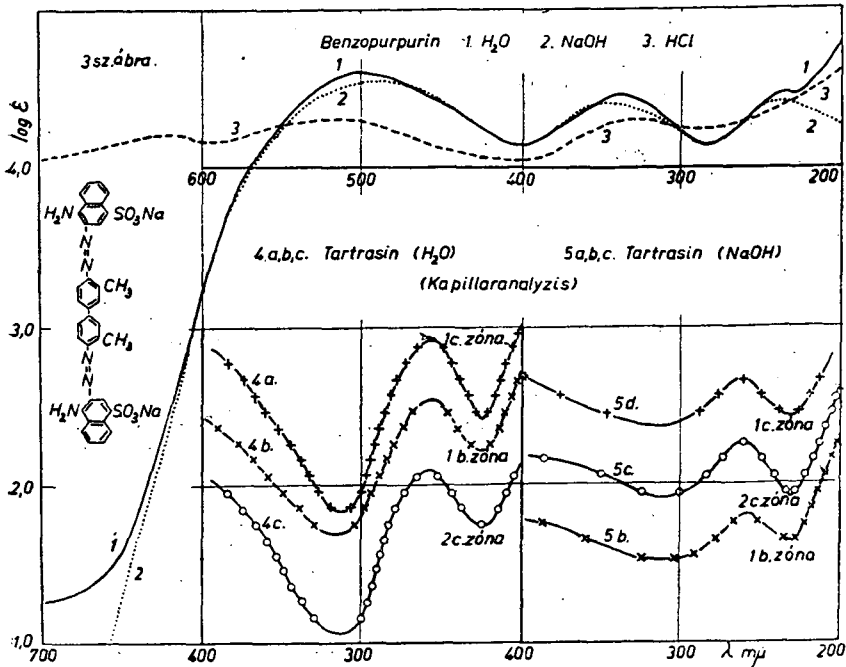


oldott festék szinképe igen erősen eltér az előző két görbétől (3 sz. ábra 3 sz. görbe). A sávok erősen elmosódnak, így helyzetük alig állapítható meg, (ϵ) általában alacsonyabb. 620 $m\mu$ -nál új sáv jelenik meg (3 sz. ábra 3 sz. görbe).

Tartrazin O. Pyrazolon gyűrűt tartalmazó sárga színű monoazofesték. Elnyelési görbáját lugos oldatban Kortüm (9) vizsgálta. Eredménye mérésemmel hullámhosszban megegyezik, (ϵ) értékében nem (4 sz. ábra 4 sz. görbe). Walter és Holmes (5) csak a 430 $m\mu$ körüli sávot adják meg. Savas és vizes oldat elnyelési görbéje csaknem azonos lefutású (4 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). (ϵ) értéke a 424 $m\mu$ -nál lévő sáv helyén a savas oldatnál magasabb. Lugos oldatban az elnyelési szín-

kép elmosódik. Az ultraibolyában lévő sáv a hosszabb, míg a láthatóban fekvő a rövidebb hullámok felé tolódik el (4. sz. ábra 3. sz. görbe). A leszálló ágak mindhárom oldat színeképében közel futnak egymáshoz.

Orange II. Sárga színű monoazofesték. A lugos oldat elnyelési színeképét Kortüm (9) vizsgálta. Adataitól eltérő színeképet kaptam. Walter és Holmes csak a láthatóban $486\text{ m}\mu$ -nál lévő maximumot adja meg. A savas és vizes oldat sávjai jól

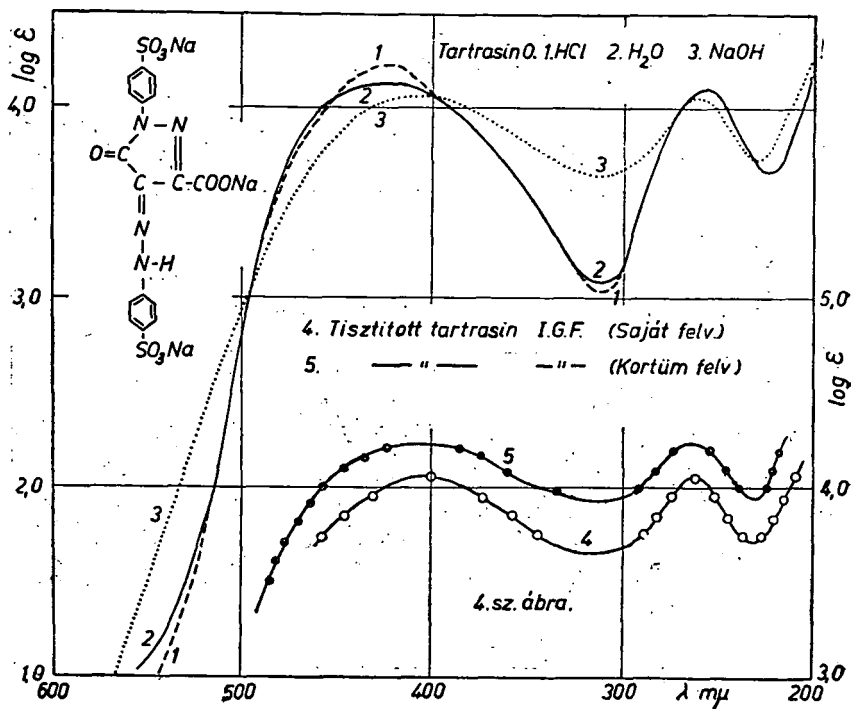


egyeznek, csak $570\text{ m}\mu$ -tól van kevés eltérés a leszálló ágakban (5. sz. ábra 1 és 2. sz. görbe). Lugos oldatban az ultraibolyában lévő sávok eltűnnek és egy lapos minimum van helyükön. A láthatóban lévő sáv körülbelül ugyanott fekszik, csak (ϵ) értéke csökken a maximum helyén, míg a leszálló ág a vörösben sokkal magasabban, mint a vizes vagy a savas oldatoknál (5. sz. ábra 3. sz. görbe).

Azokék. Kék színű bisazofesték. Savas és vizes oldat elnyelési színeképében 230 és $305\text{ m}\mu$ -nál lévő sávok megegyeznek. A láthatóban egy lapos széles sáv található mindkét ol-

datnál (6 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). A görbék (ϵ) értékben térnek el egymástól. Lugos oldatban a sávok elmosódnak, ezenkívül az ultraibolyában magasabban, míg a láthatóban alacsonyabban fut a görbe (6 sz. ábra 3 sz. görbe).

Diamintisztakék. Kék színű bisazofesték. Mindhárom oldat elnyelési görbéje általában azonos lefutású. Savas és vizes oldat görbéje az ultraibolya részben megegyezik (7 sz. ábra



1 és 2 sz. görbe), míg a lugos oldaté alacsonyabban fut. 500 és 680 $m\mu$ körül a vizes és lugos, 600 $m\mu$ körül pedig a savas és vizes oldat elnyelési görbéje fut együtt. Savas és vizes oldatnál az ultraibolyában két sáv van, az egyiknek a maximuma a Schumann-ibolyába esik, a második maximum 320 $m\mu$ -nál van. Láthatóban egyetlen széles sáv található 600 $m\mu$ -nál (7 sz. ábra 3.sz. görbe).

Az elnyelési maximumok helyzetét az 1. és 2. sz. táblázatban foglalom össze.

1. sz. táblázat.

		$\lambda m\mu$	$\log \varepsilon$	$\lambda m\mu$	$\log \varepsilon$	$\lambda m\mu$	$\log \varepsilon$	$\lambda m\mu$	$\log \varepsilon$
Methyl- orange	H ₂ O	273	3,984	460	4,401	—	—	—	—
	NaOH	273	3,984	460	4,401	—	—	—	—
	HCl	220	3,802	298	3,941	510	4,602	—	—
Congovörös	H ₂ O	230	4,600	344	4,490	500	4,600	—	—
	NaOH	—	—	344	4,490	500	4,540	—	—
	HCl	210	4,470	326	4,310	570	4,430	—	—
Benzo- purpurin 4B	H ₂ O	230	4,460	335	4,460	500	4,595	—	—
	NaOH	—	—	348	4,400	480	4,530	—	—
	HCl	—	—	330	4,300	510	4,303	620	4,203
Tartrazin O	H ₂ O	256	4,100	424	4,122	—	—	—	—
	NaOH	260	4,060	402	4,060	—	—	—	—
	HCl	256	4,100	424	4,222	—	—	—	—
Orange II	H ₂ O	226	4,385	258	3,990	306	3,860	490	4,240
	NaOH	—	—	—	—	—	—	490	4,084
	HCl	226	4,335	358	3,990	306	3,860	490	4,240
Azokék	H ₂ O	230	4,018	305	3,738	580	3,913	—	—
	NaOH	236	4,020	308	3,781	570	3,768	—	—
	HCl	230	4,018	305	3,738	570	3,972	—	—
Diamin- tisztaék	H ₂ O	200	3,880	314	3,559	600	3,954	—	—
	NaOH	200	3,805	320	3,491	600	3,909	—	—
	HCl	200	3,880	318	3,559	600	3,973	—	—

2. sz. táblázat.

		$\lambda m\mu$			$\lambda m\mu$	$\lambda m\mu$
Tartrazin O	1b rész H ₂ O	258	Orange II	1b rész H ₂ O	260	307
	1b „ NaOH	260		1c „ H ₂ O	260	307
	1c „ H ₂ O	258		2c „ H ₂ O	260	307
	1c „ NaOH	260	Azokék	1b „ H ₂ O	230	280
	2c „ H ₂ O	258		1c „ H ₂ O	230	284
	2c „ NaOH	260		2b „ H ₂ O	243	308
		2c „ H ₂ O		241	300	

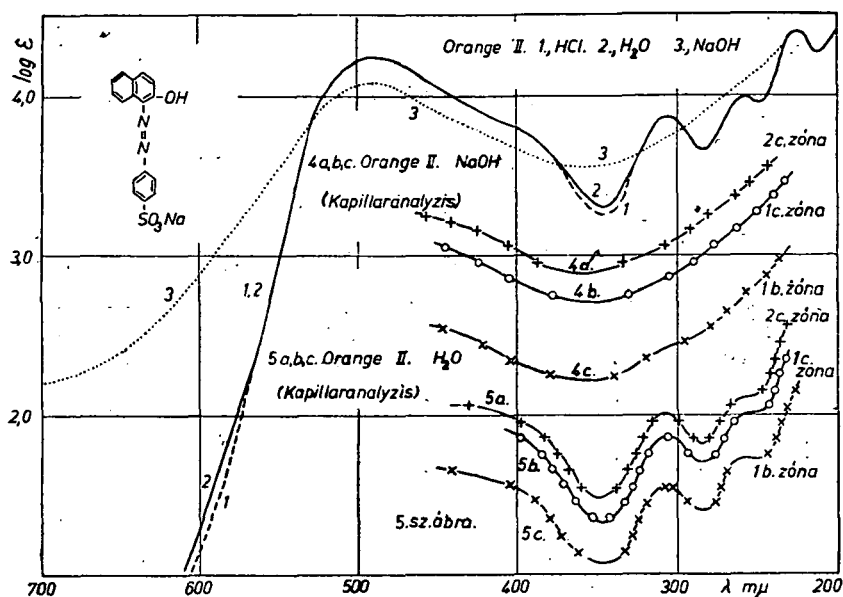
Szín és molekulaszervezet közötti összefüggés.

A festék molekula szerkezetének felderítésében Dilthey és Wizinger (14) végeztek alapvető munkát. Az ilyen irányú kutatásokban a legeredményesebbnek a színeképlemezési módszer bizonyult. Szerves festék molekulák szerkezete és azok

színe közötti összefüggést a Liebermann és Graebe (15) féle chromophor elmélet adja meg.

Chromophor alatt 185—1000 $m\mu$ között selective absorbeáló, telítetlen kötéseket tartalmazó és auxochrom csoportok által befolyásolható atomcsoportokat értünk. Az auxochrom csoportok önmaguk selective nem abszorbeálnak, de a chromophor absorptiója révén előállott színt erősítik vagy mélyítik.

Minden szerves festéknek jellemző elnyelési színeképe van,

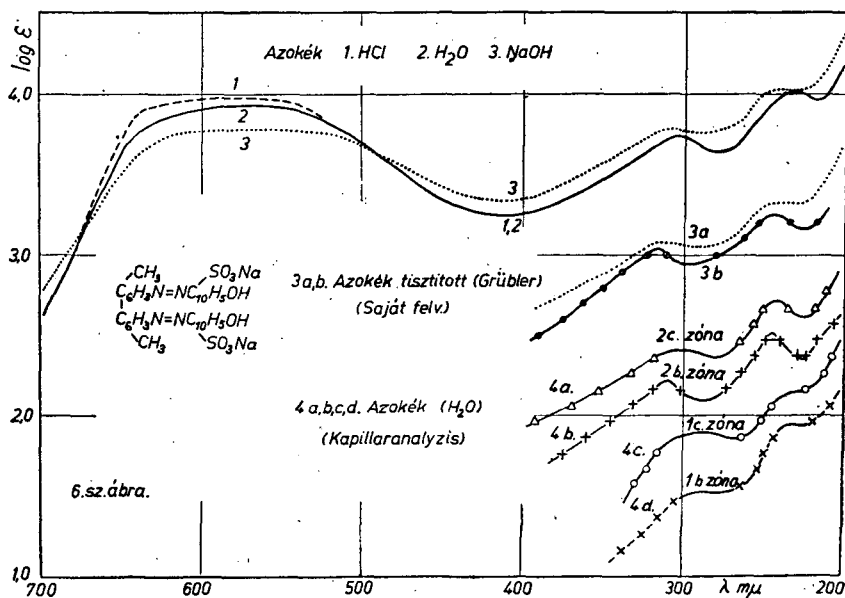


amelyet a molekulájukban lévő chromophor csoportok hoznak létre.

Az azovegyületekben erős chromophor az azocsoport ($-N=N-$) és tautomer átalakulás esetében a chinoid csoportosulás. A vizsgált azofestékekben $-NH_2$, $-OH$, $-N(CH_3)_2$ és $-COOH$ auxochrom csoportok találhatók. Az $-SO_3H$ gyököknek alig van színmélyítő hatása, szerepe inkább a vízben oldhatatlan azofestékek oldhatóvá tétele.

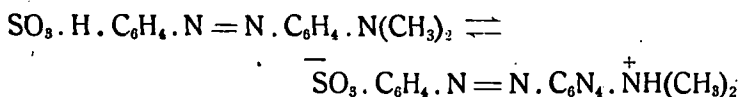
A vizsgált festékeket a savanyu azofestékek közé sorolják, valóságban azonban inkább amphoter természetűek, mert az erősen savanyú $-SO_3H$ mellett basisos primer, secunder vagy tertier amino csoportot is tartalmaznak. Ezek basicitása,

amelyet az aromás gyűrű is gyengít, elenyésző ugyan az erősen negatív $-\text{SO}_3\text{H}$ mellett, de a pH változásra bekövetkező tautomer átalakulásánál ezen nitrogénnek jelentős szerepe van (16). Az indicatorul használt azofestékek szerkezete és így színe is sav, vagy lúg hatására lényegesen megváltozik. A vizsgáltak közül a methylorange, cöngövörös, benzopurpurin 4B indicator, a tartrazin, orange II, azokék, diamintisztakék pedig nem az (17). A régebbi Ostwald-féle elmélet szerint az

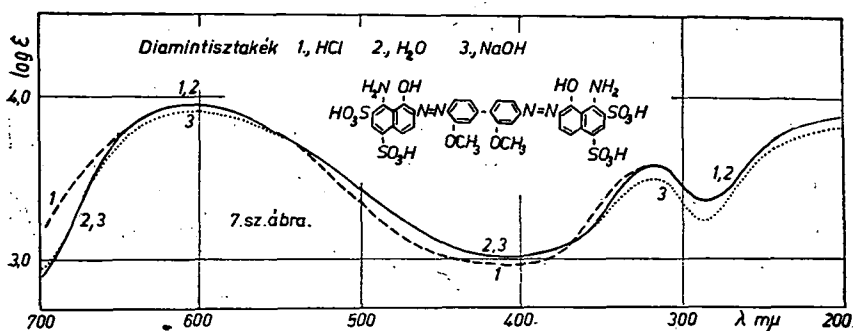


indicator olyan gyenge sav vagy basis, melynek ionja más színű, mint a disszociálatlan molekula (18). Mivel hydrogen-, vagy hydroxyl-ionnak az indicatorról való ledisszociálása nem magyarázhatja meg az erős színváltozást (17), úgy Hantzsch szerint a színváltozásnak szerkezetbeli különbség felel meg, vagyis az ionisálást a festékmolekula szerkezetének gyökeres átrendeződése kíséri (19). Sav, illetőleg lúg hatására disszociációra képes festéksó keletkezik (ionid állapot (20)). A Dilthey-Wizinger-féle felfogás értelmében a festék egy vagy több coordinatív telítetlen atomja ionállapotba megy át (10). Kolthoff és Bjerrum (21, 22) szerint semleges oldatban az indicator sav is részben belső átalakuláson megy át. A festék molekula dipol-

characterü, amennyiben a sulfo csoport negatív, az amino csoport nitrogenje pozitív töltésű. A sulfo gyök hydrogenje a nitrogenhez vándorol (protomeria) (23—25), így a molekula ampholyt ionná alakul (23). Például a methylorange esetén:



Az ellentétes töltés erősen polarisálja a molekulát. Ez viszont a fényelnyelésben szerepet játszó kötő elektronok pályae energiáját változtatja, ennek megfelelően változik az elnyelési színkép is (26). Sav vagy lúg hatására a töltéseloszlás, így a színkép is más lesz.



A modern indicator elmélet szerint a módosulatok kémiai sajátsága, energia tartalma, dipólmomentuma, fényabszorptiója különböző (27). A két tautomer módosulatánál egy atom vagy atomcsoport, illetve kötések (elektronpárok) helyzete változik.

Azofesték indicatorok alkalisói lugos közegben natrium ionra és azoid szerkezetű festék anionra disszociálnak. Az elnyelési színkép az azoid ion selectív absorptiójából ered. Sav hatására az amino csoport nitrogenje additív képessé válik, például sósavat köt meg. Régebben ezt a három vegyértékű nitrogénnek öt vegyértékűvé való átalakulásával magyarázták, míg a Lewis-féle octett elmélet szerint (27) például a methylorange (Ia képlet) esetében a sósav protonját a nitrogénnek le nem kötött elektronpárja a nitrogénhez kapcsolja (Ib képlet). Ezáltal a semleges molekulából pozitív töltésű ion lesz. A chlor ionnak nincs közös elektronja a nitrogénnel. A hydrogen ion

ielvételével tehát a nitrogén elektron tartalma nem növekedett, oxydatiós foka nem változott (onium complex), a nitrogén három vegyértékű és négyes kötősszámú (27).

A tautomerisatio protonvándorlással kezdődik (prototopia), a mozgékony proton az amino nitrogénről leszakad s az egyik azo-nitrogénre vándorol, ennek következtében az elektrónok is átrendeződnek (elektromer eltolódás) az immonium só képződése közben (Ic képlet). Tehát az azoid helyett chinoid szerkezet lép fel. A chinoid szerkezet kialakulásakor az egyik benzolgyűrű kötés és töltés oscillációja (Thiele-féle modell) is megváltozik (27). Evvel nemcsak az elektron elrendeződés, hanem a molekula energiakészlete, physikai és chemiai tulajdonságai is lényegesen megváltoznak (10) (1. sz. ábra).

A benzopurpurinnál ugyanaz a tautomer átalakulás, mint a congovörösnél, minthogy a benzopurpurin (III. képlet) csupán a coniugált benzolgyűrűkön substituált egy-egy méthyl csoporttal különbözik a congovöröstől (IIa képlet). Így a tautomerisatio képleteit csak a congovörösnél adom meg (IIb, c képlet). E mélyreható átalakulásokat a congovörös és benzopurpurin elnyelési színeképének sav és lúg hatására történő erős megváltozása is igazolja (2 sz. ábra 3 sz. görbe és 3 sz. ábra 3 sz. görbe).

Tartrazinnál, azokéknél és orange II-nél nincs basicus aminocsoport, amelynek nitrogénje savat additionálna. Feltételezhető, hogy savas közegben az azo csoport egyik nitrogénje protont véve fel positiv festék ionná alakul. Ebben az esetben a protonvándorlásból származó tautomer módcsulat a kezdeti állapottól szerkezet, illetve elektron elrendeződés szempontjából alig különbözik (IVa, b képlet). Így érthető, hogy sav hatására az elnyelési színekép lényegesen nem változik.

Az orange II-nél a három ultraibolya sáv a condensált gyűrűs rendszerhez tartozhatik (Va képlet). Kortium szerint (9) a láthatóban lévő sáv az azo csoport chromophornak tulajdonítható.

Lugos oldatban a tartrazin O carboxylja, a diamintiszta-kék, azokék és orange II phenolos hydroxylja protont ad le és egy natrium iont vesz fel. A molekula szerkezetében és elektron állapotában lényeges változás nem jön létre. A p_H változás következtében változik a dissociatiós egyensúly és az absorbeáló

elektronok átmeneti valószínűsége. Az elnyelési színekben a sávok elmosódnak, az extinctio értékek különösen az orange II-nél kisebbednek. Lehetséges, hogy az orange II-nél intramolekularis átrendeződéssel egy chinoid szerkezetű tautomer módosulat keletkezik (Vb, c képlet), amelynek a kezdeti módosulattal való egyensúlya elmossa az eredeti színeképet.

A vizsgált festékek színét a chromophorokon kívül, a bennük előforduló auxochrom csoportok is befolyásolják.

3. sz. táblázat.

	I.	II.
Methylorange	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{SO}_3\text{H}$
Congovörös	$-\text{NH}_2$	$-\text{SO}_3\text{H}$
Benzopurpurin	$-\text{NH}_2, -\text{CH}_3$	$-\text{SO}_3\text{H}$
Tartrazin	—	$-\text{COOH}, -\text{SO}_3\text{H}$
Azókék	$-\text{OH}, -\text{CH}_3$	$-\text{SO}_3\text{H}$
Diamintisztakék	$-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{OCH}_3$	$-\text{SO}_3\text{H}$
Orange II	$-\text{OH}$	$-\text{SO}_3\text{H}$

A 3. sz. táblázat I., illetőleg II. oszlopában az auxochrom, illetőleg az antiauxochrom csoportokat soroltam fel (10, 28, 29). Az auxochromok elősegítik az elektropositív állapotot és pozitív ion alakban színmélyítőleg hatnak, míg az antiauxochromok az elektronegatív állapotot segítik elő s negatív ion alakban hatnak színmélyítőleg. Chromophorokon és auxochromokon kívül azok egymáshoz viszonyított helyzete is befolyással van az elnyelési színekre. Bisazofestékeknek mélyebb a színe akkor, ha a két azo csoport coniugált és nincs különböző gyökökkel elkülönítve (30). A chromophorok coniugált helyzete esetén az összabsorptio additive tevődik össze az egyes chromophorok fényelnyeléséből. Ha a chromophorok egymás mellett vannak, akkor új absorptió tulajdonságok lépnek fel (31). E kérdések tanulmányozására kísérleti anyagom nem elegendő.

Oldószerhatás.

Egy festékkoldat elnyelési színeképe kialakításában szerepe van az oldószernek is. Az oldószer dipol tulajdonságú molekulái, esetleg molekula halmazai deformatio és polarisatio révén erőterükkel befolyásolják a festékmolekula töltésviszonyait (10.) A festékkoldat szerkezete a festék és oldószer saját-

ságaitól, valamint a physikai körülményektől függően különböző lehet (9, 32). A festék rendszerint (9, 33) nagy hígításban sem dispergálódik a molekuláris méretekig. A molekula associációkban festék-festék, festék-víz, festék-víz-festék csoportok alakulhatnak ki. Az associációs erőket a van der Waals-féle erők, dipolusok közti Coulomb-féle vonzás és a hydrogen hidak képezhetik (27, 34, 35). Így pl. a methylo-ranzenál (ld és e ábrák) solvatatiót és associatiót vethetünk fel.

Az elnyelési színeknek finomabb szerkezetét a molekulák associációja elmosza. Sok esetben oly nagy molekula csoportok keletkeznek, hogy fény absorptiójukra a Beer-Lambert törvény is érvénytelenné válik (6, 9). E kérdés tanulmányozása folyamatban van.

Festékek capillar analytikai vizsgálata.

Az irodalomban megadott módszerekkel tisztított festékek elnyelési színe a legtöbb esetben ingadozó volt, aszerint, hogy a tisztítási műveletet hányszor ismételt meg (1. sz. ábra 5, 6 sz. görbe; 2. sz. ábra 4, 5, 6, 7 sz. görbe; 4. sz. ábra 5. sz. görbe; 6. sz. ábra 3a, 3b sz. görbe), ami a festékek szennyezett volta mellett szólt. Ennek eldöntése céljából capillar analysis-sel is megvizsgáltam a használt festékeket. A capillaris analysis ugyanis nagyon alkalmas bonyolult összetételű alkatrészeket tartalmazó készítmények vizsgálatára, mivel az alkatrészek oldékonyságuk, illetve diffusio képességük alapján egymástól rendszerint jól elhatárolódva jelennek meg a szűrő-papíron. (36).

Capillarisálást Haitinger (37) szerint a Platz (36b) és Neugebauer (36c) által kidolgozott módszer alapján végeztem. Capillaris analysis-sel behatóan azokék, orange II. és tartrazin O festékeket vizsgáltam. A capillarisációs képek Neugebauer szerinti leírása a következő:

Azokék 1a: 1—2 mm széles barnássárga. 1b és 1c: élénk zöldeskék 3—4 mm széles teljesen homogén, az alsó résztől élesen elválik. 2a: 4—6 mm széles kék, amely a felső szélén lévő sötét liláskék csíkjával élesen elválik a felső résztől. 2b: a képnek kb. 70%-a ibolya színű, 2a és 2c-től élesen elválik. 2c: kb. a capillarisáló edény magasságú sötét ibolya színű.

Orange II. 1a: 1—2 mm széles barnássárga. 1b: világos narancs színű 1—2 mm széles élesen elhatárolódott. 1c: sötét narancs színű, anyagban dús, az alsó résztől élesen elválík. Az egész alsó rész a felső rész 1b színével megegyező homogén.

Tartrazin O. 1a: 1—3 mm széles barnássárga. 1b: citromsárga 2—3 mm széles 1c-től élesen elválík. 1c: 6—8 mm széles anyagban dús, az 1b és az alsó résztől élesen elválík. Az egész alsó rész a felső résztől élesen elváló homogén, élénk sárga színű, amelyben a 2a tájkán a festék nagy része összetömörült.

Mindhárom festéknél 1a teljesen megegyezik. Az orange II, illetőleg a tartrazin O-nál az egyes részek színtónusban egymással megegyeznek, míg az azokéknél az uralkodó ibolya színtől erősen elütő zöldeskék részt is találunk. Ezek szerint az orange II és tartrazin O a capillaris analysis szempontjából egyneműnek tekinthető, míg az azokék különböző színű részei alapján szennyezettnek mondható.

E feltevések igazolása céljából az egyes zónákat kivágtam, destillált vízben kioldottam és felvettem az oldat elnyelési görbét a színek ultraibolya területén. Mivel a használt oldatok koncentrációját nem ismertem, azt önkényesen egységnyi-nek vettem.

Tartrazin O-nál az egyes zónák vizes és lúgos oldatainak elnyelési színeke egymás között jól megegyezik (3. sz. ábra 4a, b, c és 5a, b, c. sz. görbe). Mindhárom zóna vizes oldatánál 258 $m\mu$ -nál, míg a lúgban oldott zónáknál 260 $m\mu$ -nál található a maximum (3. sz. ábra 4a, b, c és 5a, b, c sz. görbe).

Orange II-nél vizes oldatban az egyes zónák maximuma 260 $m\mu$ -nál és 307 $m\mu$ -nál észlelhető. Lúgos oldatban mindkét sáv eltűnik és egy lapos minimum van helyettük (5. sz. ábra 4a, b, c és 5a, b, c sz. görbe).

Mindkét festéknél jól egyezik az eredeti vizes, illetve lúgos oldat és a capillarisatiós képrések elnyelési színeke (3. sz. táblázat).

Azokéknél a zöldeskék (1b és 1c), illetőleg a lila (2b és 2c) részek színeke egymás között jól egyezik, ellenben a két különböző színű zóna elnyelési görbéi között nagy különbség van. 1b és 1c zónák vizes oldatainak 230 és 280 $m\mu$ -nál, míg 2b és 2c zónákénak 243 és 300 $m\mu$ -nál van a két sávja (6. sz. ábra 4a, b, c, d sz. görbe).

Az oldat betöményedése alkalmával a festékmolekulák különböző nagyságú részekké egyesülhetnek, amelyeknek capillar aktivitása különböző lehet (27), miáltal különböző színárnyalatú capillarisation zónák keletkezhetnek. A különböző színárnyalatú zónáknak újra való oldásánál a polymer molekulák visszaalakulhatnak esetleg egyes molekulákká. Így magyarázható, hogy a különböző színárnyalatú capillaris zónák ugyanazt az elnyelési színeképet adták. E feltevés igazolása, valamint az egyes zónákban tömörült fractiók nagyobb mennyiségben való elkülönítését célzó kísérletek folyamatban vannak.

Über die Lichtabsorption einiger sauren Azofarbstoffe.

Es wurden die Extinktionskurven von Methylorange, Kongorot, Tartrazin O, Orange II, Azoblau und Diaminreinblau in reinem Wasser und in 0,005 mol. Natronlauge und Salzsäure als Lösungsmittel zwischen 200 und 700 $m\mu$ bei Zimmertemperatur aufgenommen.

Es wurden die Handelsprodukte nach den üblichen Methoden gereinigt und die Extinktionskurven der einzelnen Reinigungsprodukte aufgenommen.

Um eventuelle Verunreinigungen der Farbstoffe Tartrazin O, Orange II und Azoblau nachzuweisen, wurden sie kapillarisiert. Die einzelnen Zonen der Kapillarisationbilder wurden ausgeschnitten und nach auslaugen mit Wasser die Extinktionskurve dieser Lösungen aufgenommen. Bei Tartrazin O und Orange II geben die Lösungen der einzelnen Zonen eine gleiche, bei Azoblau verschiedene Extinktionskurven.

Auf Grund der modernen Indikatorentheorie wurden bei den untersuchten Farbstoffen die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lichtabsorption, weiterhin der Einfluss von Lauge und Säure auf die Extinktionskurve besprochen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

*

Dolgozatomat a magy. kir. Ferenc József Tudományegyetem Általános és Szervetien Vegytani Intézetében készí-

tettem. Mély hálával és őszinte szívvel mondok köszönetet az Intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak állandó jóindulatú irányításáért és támogatásáért, mellyel dolgozatom elkészítését lehetővé tette. Igaz hálával és köszönettel tartozom Dr. Kocsis J. Endre egyetemi m. tanár úrnak is tanácsaiért és szíves segítségéért. Ezen a helyen köszönöm az I. G. Farbenindustrie és Dr. Grüblers Chem. Lab. Hollborn und Söhne festékgyáraknak készségüket, mellyel a szükséges festékeket rendelkezésemre bocsátották.

Szeged, 1939 július hó.

Irodalom.

1. P. Krüss: Z. physik. Chem. (A) 51 (1905) 257.
2. S. Formánek és W. Knop: Untersuchungen und Nachweis org. Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Springer, Berlin (1926).
3. S. P. Blumberger: Chem. Zentr. 98 (1927) I. 2014.
4. S. P. Blumberger: Chem. Zentr. 102 (1931) I. 3334.
5. B. Walter és C. Holmes: Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) I. 632.
6. B. Lange: Z. physik. Chem. (A) 159 (1932) 292.
7. Wo. Ostwald és R. Walter: Chem. Zentr. 108 (1937) I. 4476.
8. G. Scheibe, A. Mareis és H. Ecker: Chem. Zentr. 169 (1938) I. 1101.
9. G. Kortüm: Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 255.
10. R. Wizinger: Chem. Zentr. 98 (1927) II. 563; S. P. Blumberger: Chem. Zentr. 98 (1927) I. 2014; II. 2024; R. Wizinger: Z. anorg. allg. Chem. 40 (1927) 503.
11. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segedien-sis 5 (1934) 272.
12. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segedien-sis 5 (1936) 153.
13. A. Thiel és P. Peter: Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 169
14. R. Wizinger és W. Diltthey: Chem. Zentr. 98 (1927) II. 563.
15. O. N. Witt, P. Liebermann és A. Graebe: Ber. deutsch. chem. Ges. 9 (1876) 522; 21 (1888) 321.
16. P. Karrer: Lehrbuch der org. Chem. 2. Aufl. Thieme, Leipzig (1927).
17. Zechmeister L.: Org. Chemia. Sylvester Irodalmi és Nyomdai Int. Rt., Budapest (1932).
18. J. Eggert: Lehrbuch der phys. Chem. 4. Aufl. Hirzel, Leipzig (1937).
19. A. Hantzsch: Ber. deutsch. chem. Ges. 43 (1910) 3050.

20. R. Wizinger: *Anleitung in die Farbenchemie*. Springer, Berlin (1927).
21. M. Kolthoff: *Farbenindikatoren*. Springer, Berlin (1926).
22. G. Bredig: *Z. physik. Chem. (A)* **13** (1894) 323; *Z. Elektrochem.* **6**. (1894) 35.
23. F. W. Küster: *Z. anorg. allg. Chem.* **13** (1897) 135.
24. A. Thiel és P. Peter: *Z. anorg. allg. Chem.* **176** (1928) 64.
25. S. P. Blumberger: *Chem. Zentr.* **109** (1938) II. 2916.
26. K. Wolf és W. Herold: *Z. physik. Chem. (B)* **13** 1931) 201.
27. B. Eistert: *Tautomerie und Mezomerie*. Enke, Stuttgart (1938).
28. R. Wizinger: *Z. angew. Chem.* **39** (1926) 564.
29. S. P. Blumberger: *Chem. Zentr.* **99** (1928) II. 1037.
30. S. P. Blumberger: *Chem. Zentr.* **104** (1933) 2782.
31. Ramart-Lucas: *Chem. Zentr.* **109** (1938) I. 1764.
32. P. Bary: *Compt. Rend. Acad. Sciences* **190** (1930) 488.
33. W. Waltzien és K. Schultze: *Seide*. **34** (1929) 407.
34. G. Briegleb: *Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur*. Enke, Stuttgart (1937).
35. R. Kremann: *Phys. Eigenschaften und chem. Konstitution*. Steinkopff, Dresden-Leipzig (1937).
- 36a. F. Goppelsroeder: *Über Capillaranalyse*. Wien (1889); b. H. Platz: *Über Kapillaranalyse*. Leipzig 1922); c. H. Neugebauer: *Die Kapillar-Lumineszenzanalyse im pharm. Laboratorium*. Schwabe, Leipzig (1933); d. P. W. Danckwortt: *Lumineszenzanalyse*. 3. Aufl. A. V. G. Leipzig (1934); e. H. Haitinger: *Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie*. Haim et Co., Wien (1937); f. Kocsis J. E.: *Magy. Gyógysz. Tud. Társ. Értesítője* **12** (1936) 32.
37. M. Haitinger: *Mikrochemie* **11** (1932) 429.

INDEX TOM. VII. FASC. 2.

VII. kötet 2. füzetének tartalomjegyzéke:

	Pag.
<i>Szentpétery Zsigmond</i> : Savanyú telérközetek a Bükkhegységből. Sauere Ganggesteine aus dem Bükkgebirge (Ungarn) M. 3 Tafeln. — — —	47—63
<i>M. Kedves</i> : Gravitationsuntersuchungen mit einer neuen Torsionswaage	64—92
<i>P. Fröhlich</i> und <i>H. Mischung</i> : Untersuchungen über die Emission der Gelatine-Farbstoffphosphoren — — — — —	93—102
<i>L. Gombay</i> : Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphoren — — — — —	102—118
<i>A. v. Kiss</i> : Über den Wechsel der Koordinationszahl als Ursache der Farbenänderung bei den Kobaltsalzlösungen — — — — —	119—132
<i>E. A. Kocsis</i> und <i>A. Bakos</i> : Kapillaranalytische Studien — — — — —	132—137
<i>I. Hegedüs</i> und <i>M. Richter</i> : Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Extinktionskurve des 1-2, 5-6 Dibenzanthracens — — — — —	138—147
<i>Bakos Anna</i> : Azofestékek elnyelési szinképéről — — — — —	147—164

Az értekezések tartalmáért és nyelvezetéért a szerzők felelősek.
In Betreff des Inhaltes, der Übersetzung und der Schreibart der einzelnen Abhandlungen sind die Verfasser verantwortlich.

ELŐZŐ FÜZETEK TARTALOMJEGYZÉKE.

Inhaltsverzeichnis der früheren Hefte.

Tomus I. Fasc. 1: *L. v. Zombory*: Über die Bestimmung des Mercurio—Ions. *E. A. Kocsis*: Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe. *S. v. Szentpétery*: Gesteinstypen von Lillafüred (Tafel I.). *v. E. Lengyel*: Der genetische Zusammenhang zw. Graniten und Gneissen (Tafel II.) — — — — — P 5—

Tomus I. Fasc. 2: *Kiss-Bossányi*: Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen. *v. E. Lengyel*: 3.4. 3'.4'.6'. — pentamethoxydiphenilmethan — 2 — carbonsäure Kristalle. *S. v. Szentpétery*: Eruptivserie in Savóstale bei Lillafüred (Tafel III.). *v. E. Lengyel*: Der Etnaausbruch im Jahre 1928 etc. (Tafel IV.). *E. R. Schmidt*: Die Eruptivgebiete bei Felsőpulya und Pálhegy (Tafel V.). *Széki-Lakos*: Synthese des 2.4.5. — Trimethoxyphenylalanins. P 6—

Tomus II. Fasc. 1: *T. Széki*: Studien in der Phtalidreihe. *S. v. Szentpétery*: Zur Petrologie des Lillafüreder Savóstales (Tafel I.). *R. Uzonyi*: Zur Petrographie des Börzsönyer Gebirges. *v. E. Lengyel*: Berichtigung — — — — — P 5—

Tomus II. Fasc. 2: *Haraszi József*: Az asaronsav származékai. *S. v. Szentpétery*: Quarzporphyr des Bagolyberges bei Lillafüred I. (Tafel II-III.). *Náray-Szabó István*: Szilikátok rendszere II. *Györffy István*: Magas-Tátrai kavicselectio. 1 ábrával. — — — — — P 6—

Tomus II. Fasc. 3: *Kovács-Oskolás Margit*: Egy új diketonról. *S. v. Szentpétery*: Daten zur Physiographie der Mesoeruptive einiger Hochgebirge. *A. v. Kiss*: Über die Katalyse bei den Ionenreaktionen. I. Über die Katalyse der Persulfat-Jodionenreaktion durch Kobaltkomplexe. *Sükösd József*: Phenolokból és acetonból előállított új vegyületekről és származékairól. — — — — — P 5—

Tomus III. Fasc. 1—2: *Hj. Vidacs Aladár*: Adatok a Kis-Fáttra közettani ismeretéhez. (I. Tábla.). *A. v. Kiss*: Über den Einfluss von Nichteletrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. *Lengyel-Findly-Szelényi*: Beiträge zur Petrographie der Hohen Tatra. (Tafel II.). *A. v. Kiss*: Über die Neutralsalzwirkung bei der Hydrolyse des Essigsäurenhydrids. *S. v. Szentpétery*: Diabasarten des Bükker Ortásberges. (Tafel III-V.) — — — — — P 6—

Tomus III. Fasc. 3: *Kiss-Bossányi*: Monobromazetat- und Xanthogenationenreaktion. *A. Vidacs*: Quartz des roches de la Petite-Fátra. v. *E. Lengyel*: Die petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Komlóska. (Taf. VII.) S. v. *Szentpétery*: Porphyritserie ober Hámor im Bükkgebirge. (Tafel VIII—IX.) P 5—

Tomus IV. Fasc. 1—2: *Paul Fröhlich*: Das Temperaturoptimum phosphoreszenzen des Fehérkö-Berges. (Taf. II—v.) *Kiss-Geszner*: Farbenänderungen der Kobaltosalze in Neutralsalzlösungen. *Kocsis-Pollák*: Beiträge zur Fajans'schen Titration. — — — — — P 9—

Tomus IV. Fasc. 3: *M. Szűcs*: Die petrographischen Verhältnisse von Dömös. (Taf. VI.) S. v. *Szentpétery*: Alkaliplogiophyre aus dem Bükkgebirge. (Taf. VII—VIII.) v. *E. Lengyel*: Die petrographischen Verhältnisse von Tolcsva und Komlóska. (Taf. IX.) *Katona Emil*: Neutrális sóknak egyszerű részek absorptioszínképére gyakorolt hatásáról. *E. A. Kocsis*: Beiträge zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse. *E. A. Kocsis*: Beiträge zur Fajans'schen Massanalyse. *A. Urmánczy*: Über den Mechanismus der Dialyse. *Bruckner-Vinkler*: Über Asaronsäureanhydrid. A. v. *Kiss*: Farbenänderungen von Nickelsalzen. *Kiss-Gerendás*: Feststellung der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen — — — P 9—

Tomus V. Fasc. 1—2: S. v. *Szentpétery*: Professor Dr. Julius von Szádeczky-Kardoss. 1860—1935. (Tafel I.) *Kiss-Bossányi*: Über den Mechanismus der Monobromazetat- und Hydroxylonreaktion. *Kiss-Kukai*: Acetilpropionat- und Hydroxylonreaktion. S. v. *Szentpétery*: Stratovulkanischer Teil des Szentistvánberges etc. (Tafel II—IV.). *Thury Géza*: Gázok oldalekonysága víz-nemelektrolit elegyekben. *E. A. Kocsis*: Beiträge zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse. — P 7—

Tomus V. Fasc. 3: *Kiss-Gerendás*: Phot. Aufnahme der Absorptionsspektren etc. v. *E. Lengyel*: Die petrogr. Verhältn. d. Gebietes zw. Komlóska—Ujhuta—Makkoshotyka. *Kocsis-Kulcsár*: Beitr. z. Fajans'schen Massanalyse. 2. *M. Szűcs*: Basalte von Kis-Sitke und Gérce. *Faragó K.*: Az ólom és ezüst normalpotenciája. *Gyulai L.*: Hőmérséklet hatása cobalto- és nikkelsók absorptioszínképére — — — — — P 4—

Tomus VI. Fasc. 1: *Fodor G.*: Arylecetsavak és spasmodikus isochinolin származékok új synthesise. *Bugyi B.*: A sexuális hormonok elnyelési színképéről. S. v. *Szentpétery*: Titanomagnetithältige Gesteine der Vaskapugegend etc. (Tafel I—VII.). A. v. *Kiss*: Zur Analyse der Extinktionskurven von Lösungen. *Czeglédy D.*: Cobaltkomplexe vizes oldatainak elnyelési színképéről. P 7—

Tomus VI. Fasc. 2—3: *Bruckner-Krámlí-Winkler*: Über die elektrolytische Reduktion der Nitrogruppe. *Mezősi J.*: A sátoraljaújhelyi hegycsoport közettani viszonyai. (VIIIa. tábla.). S. v. *Szentpétery*: Szarvaskőer Hornblendite m. ausf. Phys. (Tafel XIII—XI.). *H. Mischung*: Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoffphosphoren (Taf. XII.). *Ábrahám J.*: A ferrisók elnyelési színképe etc. *Csokán P.*: Kobalt- és nickelrhodanid oldatok elnyelési színképéről. *Kiss-Urmánczy*: Löslichkeit des Chlors in wässrigen Salzlösungen. — — — — — P 6—

Tomus VII. Fasc. 1: *Szentpétery Zs.*: A Bükkhegység ultrabasitjai. Ultrabasite a. d. Bükkgebirge. *Hegedűs I.*: A nitration elnyelési színképének változásáról. A. v. *Kiss*: Zur Katalyse der Komplexverbindungen. *Richter M.*: A cobaltchlorid elnyelési színképe szerves oldószerekben. — — — — — P 2—